BAND XIX NEUE FOLGE 2. und 3. Heft
Printed in Austria
BAND XIII (Schluß des Bandes)

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von
W. BÖTTGER, Leipzig / F. EMICH, Graz / H. EPPINGER, Wien / F. FEIGL, Wien
H. LIEB, Graz / H. MOLISCH, Wien / F. PREGL †, Graz / R. WASICKY, Wien.

Unter Mitwirkung von:
E. Abderhalden-Halle, H. Alber-New York, Y. Asahina-Tokio, G. Barger-Edinburgh, A. Benedetti-Pichler-New York, R. Berg-Königsberg, G. Bertrand-Paris, W. Blitz-Hannover, J. C. Bock-Milwaukee, E. M. Chamot-Ithaca, A. Dadieu-Graz, O. Daiert-Wien, G. Denigès-Bordeaux, J. Donau-Graz, J. Dubský-Brno, R. Eder-Zürich, S. Edlbacher-Basel, E. Egriwe-Riga, R. Ehrenberg-Göttingen, H. v. Euler-Stockholm, F. K. v. Faber-München, Th. v. Fellenberg-Bern, B. Flaschenträger-Zürich, E. Freund-Wien, A. Friedrich-Wien, W. Geilmann-Hannover, W. C. de Graaf-Utrecht, F. Grassner-Ludwigshafen a. Rh., H. Gravestein-Delft, R. Grengg-Wien, F. L. Hahn-Quito, M. Haitinger-Wien, F. Haurowitz-Prag, K. Heller-Prag, J. Heyrovsky-Praha, L. van Itallie-Leiden, H. Jansch-Wien, S. Kakiuchi-Tokio, J. Kendall-Edinburgh, J. Kisser-Wien, G. Klein-Heidelberg, H. Kleinmann-Paris, P. D. C. Kley-Delft, F. Knoop-Tübingen, J. Knop-Brno, L. Kofler-Innsbruck, J. M. Kolthoff-Minneapolis, A. S. Komarowsky-Odessa, R. Lucas-Ludwigshafen a. Rh., G. Lunde-Stavanger, K. L. Maljaroff-Moskau, H. Mark-Wien, A. Martini-Rosario, J. W. Mathews-London, A. Mayrhofer-Wien, L. B. Mendel-New Haven, A. Miolati-Padova, R. Montequi-Santiago de Compostella, M. Nicloux-Strasbourg, J. B. Niederl-New York, C. J. van Nieuwenburg-Delft, W. Nonnenbruch-Prag, F. Paneth-London, J. K. Parnas-Lemberg, V. Patzelt-Wien, W. Pauli-Wien, E. Philippi-Innsbruck, L. Pincussen-Berlin, D. Prianischnikow-Moskau, H. Pribram-Prag, F. Rappaport-Wien, K. Rast-Leverkusen, F. E. Rauricb Sas-Madrid, P. Rona-Berlin, L. Rosenthaler-Bern, O. Ruff-Breslau, K. Scharrer-München, H. Schmalfuss-Hamburg, E. Schmitz-Breslau, N. Schoorl-Utrecht, F. Schulz-Jena, C. Schwarz-Wien, Y. Shibata-Tokio, H. Siedentopf-Jena, E. v. Skramlik-Jena, D. D. van Slyke-New York, A. Soltys-Graz, E. Späth-Wien, E. Starkenstein-Prag, Z. Stary-Prag, W. Stepp-Breslau, A. Stock-Karlsruhe, J. Stoklasa-Praha, K. Thomas-Leipzig, A. Tschermak-Seysenegg-Prag, A. Tschirch-Bern, C. Urbach-Prag, A. Viehoever-Philadelphia, P. Wenger-Genève, C. Weygand-Leipzig, S. W. Winkler-Budapest, H. Wintersteln-Istanbul, O. Winterstelner-New York, F. Zaribnicky-Wien, R. Zeynek-Prag.

Mikrochemie erscheint in zwangloser Folge — in Heften von verschiedenem Umfange. Etwa 3 Hefte bilden einen Band von ungefähr 30 Druckbogen.

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1936

Wir empfehlen beiliegende Prospekte besonderer Beachtung

PAUL HAACK

Wien, IX./3, Garelligasse Nr. 4

Gegründet 1893

Telephon Nr. A-22-0-25 Postspark.-Konto 48.473

Alle Apparate für die quantitative organische Mikroanalyse

nach F. Pregl

Alle mikrochemischen Apparate und Behelfe

nach F. Emich

Behelfe zur Tüpfelanalyse

nach F. Feigl

Spezial-Reagenzien für analytische Chemie
Chemische und bakteriologische Apparate

Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Ätzerei, Schleiferei und Laboratoriums-Utensilien

BAND XIX NEUE FOLGE HEFT 2

Printed in Austria

BAND XIII

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von

W. BÖTTGER, Leipzig / **F. EMICH**, Graz / **H. EPPINGER**, Wien / **F. FEIGL**, Wien
H. LIEB, Graz / **H. MOLISCH**, Wien / **F. PREGL †**, Graz / **R. WASICKY**, Wien.

Unter Mitwirkung von:

E. Abderhalden-Halle, **H. Alber**-New York, **Y. Asahina**-Tokio, **G. Barger**-Edinburgh, **A. Benedetti-Pichler**-New York, **R. Berg**-Königsberg, **G. Bertrand**-Paris, **W. Blitz**-Hannover, **J. C. Bock**-Milwaukee, **E. M. Chamot**-Ithaca, **A. Dadieu**-Graz, **O. Dafert**-Wien, **G. Denigès**-Bordeaux, **J. Donau**-Graz, **J. Dubský**-Brno, **R. Eder**-Zürich, **S. Edlbacher**-Basel, **E. Eegriwe**-Riga, **R. Ehrenberg**-Göttingen, **H. v. Euler**-Stockholm, **F. K. v. Faber**-München, **Th. v. Fellenberg**-Bern, **B. Flaschenträger**-Zürich, **E. Freund**-Wien, **A. Friedrich**-Wien, **W. Geilmann**-Hannover, **W. C. de Graaf**-Utrecht, **F. Grassner**-Ludwigshafen a. Rh., **H. Gravestein**-Delft, **R. Grengg**-Wien, **F. L. Hahn**-Quito, **M. Haitinger**-Wien, **F. Haurowitz**-Prag, **K. Heller**-Prag, **J. Heyrovsky**-Praha, **L. van Itallie**-Leiden, **H. Jansch**-Wien, **S. Kakiuchi**-Tokio, **J. Kendall**-Edinburgh, **J. Kisser**-Wien, **G. Klein**-Heidelberg, **H. Kleinmann**-Paris, **P. D. C. Kley**-Delft, **F. Knoop**-Tübingen, **J. Knop**-Brno, **L. Kofler**-Innsbruck, **J. M. Kolthoff**-Minneapolis, **A. S. Komarowsky**-Odessa, **R. Lucas**-Ludwigshafen a. Rh., **G. Lunde**-Stavanger, **K. L. Maljaroff**-Moskau, **H. Mark**-Wien, **A. Martini**-Rosario, **J. W. Mathews**-London, **A. Mayrhofer**-Wien, **L. B. Mendel**-New Haven, **A. Miolati**-Padova, **R. Montequi**-Santiago de Compostella, **M. Nicloux**-Strasbourg, **J. B. Niederl**-New York, **C. J. van Nieuwenburg**-Delft, **W. Nonnenbruch**-Prag, **F. Paneth**-London, **J. K. Parnas**-Lemberg, **V. Patzelt**-Wien, **W. Pauli**-Wien, **E. Philippi**-Innsbruck, **L. Pincussen**-Berlin, **D. Prianischnikow**-Moskau, **H. Pribram**-Prag, **F. Rappaport**-Wien, **K. Rast**-Leverkusen, **F. E. Raurich Sas**-Madrid, **P. Rona**-Berlin, **L. Rosenthaler**-Bern, **O. Ruff**-Breslau, **K. Scharrer**-München, **H. Schmalfuss**-Hamburg, **E. Schmitz**-Breslau, **N. Schoorl**-Utrecht, **F. Schulz**-Jena, **C. Schwarz**-Wien, **Y. Shibata**-Tokio, **H. Siedentopf**-Jena, **E. v. Skramlik**-Jena, **D. D. van Slyke**-New York, **A. Soltys**-Graz, **E. Späth**-Wien, **E. Starkenstein**-Prag, **Z. Stary**-Prag, **W. Stepp**-Breslau, **A. Stock**-Karlsruhe, **J. Stoklasa**-Praha, **K. Thomas**-Leipzig, **A. Tschermak-Seysenegg**-Prag, **A. Tschirch**-Bern, **C. Urbach**-Prag, **A. Viehoever**-Philadelphia, **P. Wenger**-Genève, **C. Weygand**-Leipzig, **S. W. Winkler**-Budapest, **H. Wintersteln**-Istanbul, **O. Wintersteiner**-New York, **F. Zaribnicky**-Wien, **R. Zeynek**-Prag.

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen: pag.

M. Sobotka: Über die Anwendung der Mikro-Kjeldahl-Pregl-Methode zur Bestimmung des Gesamt-Stickstoffes in Hefe . 81

M. T. Koslowsky und A. J. Penner: Über den Nachweis kleiner Arsenmengen durch elektrolytische Reduktion. (Mit 2 Textabbildungen) 89

A. J. Bailey: The Micro-Determination of Lignin. (Mit 3 Tabellen) 98

J. Donau: Beiträge zur mikrochemischen Bestimmung des Silbers. (Mit 1 Tabelle) 108

F. Alten und E. Hille: Mikrochlorbestimmungen auf nephelometrischem Wege und ihre Anwendung bei der Chlorbestimmung in organischen Substanzen. (Mit 2 Textabbildungen und 7 Tabellen) 118

St. D. Elek: Zerlegbare Zentrifugenröhrchen für gravimetrische Bestimmungen. (Mit 1 Textabbildung) 129

F. Feigl und R. Uzel: Beiträge zur qualitativen Mikroanalyse 132

J. M. Korenman: Zur Mikrobestimmung von Chlor. (Mit 4 Tabellen) 144

Sammelreferat:

K. Heller und F. Machek: Cadmium . 147

Neuerungen auf dem Gebiete des mikrochemischen Apparatewesens:

B. K. Blount: An Apparatus for the Recrystallization of Small Amounts. (Mit 1 Textabbildung) 162

Jenaer Glaswerk Schott & Gen.: Über eine vereinfachte Form der Heizgranate nach Schöbel. (Mit 1 Textabbildung) 164

Mitteilungen über Vorträge mikrochemischen Inhaltes usw. 165

Ausbildung für mikrochemische Arbeiten . . 168

Bücherschau 171

Varia 178

Mit 7 Textabbildungen und 15 Tabellen.

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1936

ORIGINALABHANDLUNGEN.

ÜBER DIE ANWENDUNG DER MIKRO-KJELDAHL-PREGL-METHODE ZUR BESTIMMUNG DES GESAMT-STICKSTOFFS IN HEFE.

Von

MARTHA SOBOTKA.

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz.
Vorstand: Prof. Dr. HANS LIEB.

(Eingelangt am 20. Juli 1935.)

Im Zuge einer größeren biochemischen Untersuchung[1] sahen wir uns vor die Notwendigkeit gestellt, zahlreiche Gesamt- Stickstoffbestimmungen in Hefe in einfacher, rascher und genauer Weise durchzuführen. Wir beschlossen, die von F. PREGL[2] ausgearbeitete elegante Mikro-KJELDAHL-Methode an diesem Material zu erproben und unsere Erfahrungen mitzuteilen, da ein Überblick über die einschlägige Literatur einen neuen Beitrag aus mehreren Gründen rechtfertigt; vor allem, weil wir die PREGL'sche Modifikation des KJELDAHL-Verfahrens neuerdings für das Brauereilaboratorium empfehlen wollen[3], ferner weil wir aus dem Studium physiologischer Arbeiten die Überzeugung gewonnen haben, daß gerade der KJELDAHL-Aufschluß für jedes pflanzliche Material neu erarbeitet werden muß und wir daher unsere Ergebnisse als praktische Grundlage für wissenschaftliche Forschung zur Verfügung stellen können, endlich weil in letzter Zeit von englischer Seite[4] die gesamte KJELDAHL-Methodik grundsätzlich diskutiert worden ist, der Gegenstand also eine gewisse Aktualität besitzt.

[1] Der Vorgang der Sterin- und Fettanreicherung in untergäriger Brauereihefe von M. SOBOTKA, W. HALDEN und F. BILGER, Ztschr. physiol. Chem. **234**, 1 (1935).

[2] Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl. Berlin 1930.

[3] V. BERMANN, Mikrochemie **2**, 169 (1924).

[4] J. S. FORD, A. TAIT, L. FLETCHER, JAS. SPEIRS, W. J. MITCHELL, bzw. W. A. DAVIS, J. G. MALTBY, F. E. SALT, J. Inst. Brewing **39** (N.S.), **30**, 472, 577 (1933).

Es ist bekannt, daß die KJELDAHL-Methode aus Erfordernissen des Brauwesens erwachsen ist; KJELDAHL selbst hat als erster Gesamt-Stickstoffbestimmungen in Hefe durchgeführt[5]. Seither ist sein Verfahren in mannigfachen Abänderungen, die jedoch in keiner Weise an die Grundlagen rühren konnten, fünfzig Jahre lang auf dieses Material angewendet worden, bis in neuerer Zeit bei der Publikation der Perhydrol-[6] und Hydrierungs-[7] Methoden Zweifel an der Zuverlässigkeit der Resultate geäußert worden sind. Es wurde der Vermutung Raum gegeben, daß in der Hefe "ring compounds" vorhanden sind, die nach der Original-KJELDAHL-Methode und ihren Modifikationen[8] nicht aufgeschlossen werden, die aber durch Hinzufügen von Wasserstoffsuperoxyd oxydativ abgebaut und auch nach dem Hydrierungsverfahren restlos erfaßt werden können. Wir danken es den mühevollen vergleichenden Untersuchungen der englischen Autoren, daß diese Zweifel zerstreut worden sind. Auf Grund zahlreicher Analysen nach allen in Frage stehenden Arbeitsweisen, deren Wesentliches ergründet wird, von Proben verschiedenster Herkunft, kommen die Verfasser zu folgendem Ergebnis: "we have failed, after an exhaustive investigation, to find a single instance, in which the nitrogen values for yeasts, barleys, malts or malt worts, obtained by the KJELDAHL-CHRISTENSEN-FULMER method, or by the hydrogenation method of H. TER MEULEN have exceeded those given by the KJELDAHL-GUNNING or the KJELDAHL and its other modifications."

Was die Mikromethodik anlangt, so ließ sich nur der bereits erwähnte Beitrag von V. BERMANN[9] zur Gesamt-Stickstoffanalyse von Hefe auffinden; er stellt den ersten Versuch dar, mit der Mikro-KJELDAHL-PREGL-Methode zu arbeiten.

---

[5] J. KJELDAHL, Ztschr. analyt. Chem. **22**, 366 (1883).

[6] CHRISTENSEN und FULMER, Plant Physiol. **2**, 455 (1927); H. LUNDIN und J. ELLBURG, Woch. Brau. 133, 147 (1929); R. S. W. THORNE, J. Inst. Brewing **38 (29)**, 23 (1932); A. CASE und W. PRICE, J. Inst. Brewing **39 (30)**, 35 (1933).

[7] H. TER MEULEN, Rec. Trav. Chim. Pays Bas. **49**, 399 (1930); derselbe und K. PEEREN, J. Inst. Brewing **38 (29)**, 330 (1932).

[8] Vgl. das ausgezeichnete Sammelreferat von A. FRIEDRICH, Die quantitative Stickstoffbestimmung nach J. KJELDAHL, Mikrochemie **13**, 91 (1933).

[9] l. c.

Bevor wir auf eine Darstellung unserer Arbeitsweise im einzelnen eingehen, erscheint es uns nützlich, die wesentlichsten Punkte im allgemeinen zu diskutieren, um das Einzelne in einem größeren Zusammenhang zu sichern.

1. Probenahme und Einwaage.

Es ist selbstverständlich, daß man bei biologischem Material darauf bedacht sein muß, ein gutes Durchschnittsmuster zu erhalten. Wir haben daher im Gegensatz zu V. BERMANN, der meint, daß bei der Einwaage „nichts zu befürchten sei, weil die Hefe ein homogenes Material darstelle", in Übereinstimmung mit KJELDAHL und den englischen Autoren gerade auf diese Vorbedingung einer richtigen Analyse streng geachtet. Eine einwandfreie Probenahme ist eigentlich nur in zwei extremen Fällen denkbar: entweder Herauspipettieren aus einer homogenen Suspension oder Einwägen feinst gepulverter Trockenhefe. Wir haben uns folgerichtig für letzteres entschieden, weil wir es bei unseren Versuchen mit Hefe zu tun hatten, die, auf festen Unterlagen gewissen physiologischen Bedingungen unterworfen, weitgehend Wasser verloren hatte. Die Art und Weise der Einwaage ergab sich von selbst aus der Beschaffenheit der zerriebenen Trockenhefe, die äußerst hygroskopisch und elektrisch ist. Wir haben Pastillen gepreßt, die sich im Wägeröhrchen einwägen und ohne Verlust in die langhalsigen Veraschungskolben eintragen ließen. Um ein bekanntes Gewicht Trockenhefe zu erhalten, haben wir parallel zur Ermittlung des N-Wertes eine Trockengewichtsbestimmung[10] durchgeführt und so in müheloser Weise diese Frage gelöst, während die englischen Autoren in "cachets" aus Reispapier im Wägegläschen einwägen, die zur Gewichtskonstanz getrocknet und mitverascht werden müssen. In keinem Falle darf jedoch mit lufttrockener Hefe (V. BERMANN) gearbeitet werden.

2. Aufschluß und Katalyse.

Das eigentliche Problem bei der KJELDAHL-Bestimmung ist der Aufschluß. Es kann nicht ein für allemal durch ein allgemeingültiges Rezept gelöst werden, sondern es muß an jedem Material

[10] Vgl F. PREGL, l. c

neu studiert werden; man muß sich die Überzeugung von der Vollständigkeit des Aufschlusses erarbeiten. Wir sind daher nicht der Meinung BERMANN's, daß der KJELDAHL-Aufschluß von Hefe leicht sei und der Zusatz von Perhydrol (bei 30 mg Einwaage) entfallen könne. Die wesentliche Frage ist die nach der Zeit: wie lange muß erhitzt werden, bevor nach KJELDAHL mit Permanganat, nach unserem Verfahren mit Perhydrol zur Endoxydation geschritten werden kann? PREGL hat ganz allgemein gesagt: „wie bekannt, ist es auch oft geradezu notwendig, um den richtigen Wert zu bekommen, längere Erhitzungsdauer anzuwenden." In der Monographie von A. FRIEDRICH[11] findet sich die Vorschrift: „solange zu kochen, bis die Lösung farblos geworden ist; dieser Punkt zeigt die abgeschlossene Zersetzung der Substanz an. Aus Sicherheitsgründen läßt man die Schwefelsäure weiterkochen, ungefähr ebensolange, als zur Zerstörung der Substanz notwendig war". Bei KJELDAHL, der gewiß über die Problematik seiner Methode Bescheid wußte, heißt es: „bei längerer Erhitzung wird nämlich die Flüssigkeit zuerst dunkelbraun, danach hellbraun, hellgelb und endlich bei genügend langer Einwirkung ganz ungefärbt und wasserhell. ..... Die eintretende Erbleichung ist immer ein sicheres Kriterium der beendigten Wirkung der Säure. ..... Es hat sich nun aber gezeigt, daß es gewöhnlich nicht nötig ist, die Erwärmung soweit zu treiben; wenigstens bei den Eiweißstoffen und deren Derivaten, welche die Bestimmungen meistens betreffen, wird man eine ebenso vollständige Ammoniakbildung bei der Oxydation des 1—2 Stunden erhitzten, noch schwarzen Gemisches haben, als wenn die Oxydation in der fast farblosen ..... Flüssigkeit vorgenommen wird. ..... Gewöhnlich habe ich danach (nach Beendigung der Oxydation) die Kochflasche noch 5—10 Minuten über sehr schwacher Flamme stehen lassen, ohne jedoch dieser Prozedur weitere Bedeutung zuzuschreiben." Für Hefe konnte ermittelt werden, daß es vollkommen gleichgültig ist, ob die Proben durch 5 Stunden (10 mg Einwaage) unter Quecksilber- und Kupfersalz-Katalyse (Parallelbestimmungen) erhitzt werden, bis die Lösung farblos ist, oder ob schon nach einem Abrauchen von etwa 20 Minuten, d. h. im dunkelbraunen, aber klaren Stadium (bei Quecksilber-

[11] A. FRIEDRICH, Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, Leipzig und Wien 1933.

Katalyse) mit Perhydrol zu Ende oxydiert wird. Die Differenzen betrugen nicht mehr als 0,07% N. Über die Katalyse[12] der KJELDAHL-Reaktion ist sehr viel gearbeitet worden, mit dem Ergebnis, daß Quecksilber und Quecksilbersalze als wirksamste Substanzen erkannt wurden; daran haben auch neuere Versuche mit Selen und Selenderivaten[13] nichts ändern können. Wir haben für unsere Serien Quecksilberacetat + Kaliumsulfat (zur Erhöhung des Siedepunktes) und Kupfersulfat + Kaliumsulfat im Verhältnis 1 : 3[14] verwendet und die Erfahrung gemacht, daß die Kupfer-Werte durchwegs unter den Quecksilber-Werten liegen, wenn auch die Differenzen zumeist wenige Hundertstel Prozent betragen. Wir glauben daher im Hinblick auf die Vielfältigkeit des Hefeeiweißes (ringförmige Verbindungen) für den KJELDAHL-Aufschluß in Hefe Quecksilbersalz als Katalysator vorschlagen zu müssen. Es ist lediglich darauf zu achten, daß die Proben nach Beendigung des Aufschlusses sofort verdünnt und destilliert werden (Bildung unlöslicher Niederschläge) und daß die Lauge 5% Thiosulfat zur restlosen Zerstörung der Mercuriammoniumverbindungen enthält.

3. Titration.

Von den vielen Möglichkeiten, das abdestillierte Ammoniak maßanalytisch zu bestimmen, haben wir die einfachste gewählt: die acidimetrische Titration. PREGL ist nach eingehenden Versuchen zu folgendem Resultat gekommen: „die acidimetrische Titration mit Methylrot als Indikator steht der jodometrischen kaum nach, wenn man sich der Quarzkölbchen bedient, vor Eintritt des Umschlages aufkocht und darauf achtet, daß die kanariengelbe Färbung minutenlang bestehen bleibt. Die acidimetrische Titration ist aber der jodometrischen insofern überlegen, als wir jederzeit in der Lage sind, bei Überschreitung des Umschlagspunktes durch Zurücktitrieren das richtige Resultat zu ermitteln". Der Einwand, daß die jodometrische Titration feinere Bestimmung ermögliche, weil mit verdünnterer Normallösung gearbeitet werde, ist

[12] Vgl. A. FRIEDRICH, Sammelreferat, l. c.

[13] R. OSBORN und A. KRASNITZ, C., **1933**, I, 3989.

[14] Vgl. H. LIEB, Die quantitative mikrochemische Elementaranalyse in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, Wien 1931, Bd. I, S. 149.

hinfällig, seit wir 0,01 n-Lauge und Säure verwenden (Genauigkeit der Titration: ± 0,01 ccm 0,01 n-Säure, d. i. 0,0014 mg N). Ein Nachteil der jodometrischen Titration ist die geringe Haltbarkeit der 0,01 n-Thiosulfatlösung, während die Möglichkeit „einer Störung der Titration infolge der Anwendung von Perhydrol beim Aufschluß" (A. FRIEDRICH)[15] nicht gegeben ist. Selbst wenn es zutrifft, daß beim Eintragen des Wasserstoffsuperoxydes in die heiße (!) Säure Perschwefelsäuren in geringer Menge entstehen, die beim Alkalisieren unter Rückbildung des Superoxyds zerfallen, so könnte doch dieses niemals bei der Destillation in die Vorlage gelangen. Man zerstört ja gewöhnlich Wasserstoffsuperoxyd in der Weise, daß man die Lösung alkalisch macht und einige Minuten zum Sieden erhitzt[16]. Es können daher aus diesem Grund keine höheren Stickstoffwerte erhalten werden. Im folgenden wird ganz kurz die Durchführung einer Gesamt-Stickstoffbestimmung in Hefe erörtert, Einzelheiten sind in den Publikationen von F. PREGL und H. LIEB[17] einzusehen.

Ausführung der Bestimmung.

Einwaage. Die über Chlorcalcium im Vacuumexsiccator kurz getrocknete Hefeprobe wird feinst verrieben und in 3 Pastillen zu je 10 mg gepreßt (Probe im Handexsiccator über $CaCl_2$ neben der Waage, weil die gepulverte Hefe sehr hygroskopisch ist). 2 Pastillen werden im Wägeröhrchen eingewogen und in knapp vorher gewaschene KJELDAHL-Kolben übergeführt, eine (gepulvert) im Platinschiffchen (unter Luftabschluß), das in den Mikroexsiccator eingebracht, eine Stunde bei 105° im Vacuum erhitzt wird. Es wird so in exakter Weise das Trockengewicht parallel zum Stickstoff-Gehalt ermittelt.

KJELDAHL-Aufschluß. Als Katalysatoren für den Aufschluß dienen: Eine Mischung von Kupfer- und Kaliumsulfat im Verhältnis 1 : 3 und Quecksilberacetat (Spatelspitze) + Kaliumsulfat (zur Parallelbestimmung). Für 10 mg Hefe genügt 1 ccm konz. Schwefelsäure. Es wird solange erhitzt, bis die Lösung dunkelbraun, aber

[15] l. c.

[16] Vgl. TREADWELL, Analytische Chemie I.

[17] l. c.

klar ist (etwa 20 Minuten für Quecksilbersalz als Katalysator). Zur Endoxydation werden nach kurzem Abkühlen je 3 Tropfen Perhydrol MERCK „zur Mikroanalyse nach PREGL" (3 mal) hinzugefügt (es tritt der Farbwechsel von braun über strohgelb, gelbgrün bis zur reinen Kupfer-Salz-Farbe oder zu farblos, bei Verwendung von Quecksilbersalz, auf) und erhitzt, bis die Entwicklung der dichten weißen Dämpfe aufhört (vollständige Entfernung des gebildeten Wassers). Gesamtdauer des Aufschlusses $^3/_4$—1 Stunde bei 6 Proben am Siedegestell. Danach werden die Kolben sofort verschlossen (Glas) und nur solange stehen gelassen, bis sie ausgekühlt sind.

Destillation. Jede Probe wird mit 2 ccm destill. Wassers verdünnt, in den Apparat von PARNAS und WAGNER eingebracht (Wasserdampfentwickler schon im Gang), 7 ccm 30%ige Lauge (5% Thiosulfat zur Zerstörung der Kupfer- bzw. Quecksilberamido-Verbindungen) hinzugefügt und 5 Minuten destilliert (Siedekapillare im Wasserdampfentwickler). Für 10 mg Hefe werden 10 ccm 0,01 n-Salzsäure in einem Quarzkolben vorgelegt.

Titration. Die Titration erfolgt acidimetrisch. Es werden 2 Bürettenlängen Lauge und eine Bürettenlänge Säure in ERLENMEYER-Kolben mit der gleichen Menge Methylrot versetzt, um Vergleichslösungen für die Anfärbung der Proben und den Endpunkt der Titration zu haben. (Die 0,01 n-Lauge wird beim Stehen in der Bürette stärker, und es ergeben sich unerwartet hohe Fehler.) Vor Beendigung der Titration (Lösung noch rot) wird 30 Sekunden aufgekocht (Entfernung von CO_2), der Kolben verschlossen, unter der Wasserleitung abgekühlt (gleiche Zeiten) und zu Ende titriert (kanariengelb).

Anmerkungen. Zu Beginn jeder zu titrierenden Serie werden festgestellt:

1. Die Gleichwertigkeit von Lauge und Säure (Lauge mit Bijodat gestellt, Säure mit der Lauge).

2. Der Blindwert des Apparates (eine Stunde ausgedämpft; meist 0).

3. Der Blindwert der Reagenzien (Salze konstant, Achtung auf die Schwefelsäure).

Unter Einhaltung aller Bedingungen betragen die Differenzen zwischen den Parallelen (bei gleichen Katalysatoren) zumeist nur wenige Hundertstel Prozent, was bei etwa 7% Gesamt-N in der Hefe einem absoluten Fehler von höchstens 1% entspricht. Wird mit Quecksilber- neben Kupfersalz aufgeschlossen, so liegen die Kupferzahlen durchwegs unter den Quecksilberzahlen, die Differenzen schwanken je nach der physiologischen Beschaffenheit der Hefe.

Meinem verehrten Lehrer Professor Dr. HANS LIEB sage ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

Über den Nachweis kleiner Arsenmengen durch elektrolytische Reduktion.

Von

M. T. Koslowsky und A. J. Penner,

Aus dem Odessaer Institut für wissenschaftlich-gerichtliche Expertise.

(Eingelangt am 31. Juli 1935.)

Die Bestimmung kleiner Arsenmengen ist vielfach von großer Wichtigkeit und es besteht demgemäß eine große Literatur, die sich mit der Lösung dieser Aufgabe beschäftigt.

Von den Methoden der Arsenbestimmung ist bekanntlich die zuverlässigste und in der gerichtlichen Praxis am meisten angewandte, die Methode von Marsh. Trotzdem weist auch diese Methode eine Reihe von Mängeln und Nachteilen auf: der Bedarf an chemisch reinem Zink, der lange Verlauf des Versuches, ungleichmäßige Entwicklung des Wasserstoffs usw. Es wurde deshalb nach Verfahren gesucht, Arsenwasserstoff auf andere Weise zu erzeugen. Hierzu hat 1861 Bloxam[1] die Reduktion der Arsenverbindungen zu Arsenwasserstoff durch den elektrischen Strom vorgeschlagen; später haben zahlreiche andere Forscher dieses Verfahren auszubauen versucht, genannt seien: Thorpe[2], S. R. Trotman[3], H. J. S. Sand und J. E. Hackford[4], C. Mai und H. Hurt[5] und andere[6].

[1] Quart. Journ. Chem. Soc. **13**, 12 u. 338 (1861); siehe auch Donato Tomasi, Traité d'élektrochimie, 153 (1889).

[2] Proceed. Chem. Soc. **19**, 183 (1903).

[3] Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 177 (1904); J.-B. **1904**, 517.

[4] Trans. Chem. Soc. **85**, 1018 (1904).

[5] Ztschr. Unters. Nahrungs- und Genußmittel, **9**, 193 (1905).

[6] Zum Beispiel: A. I. Kunkel, Zts. physiolog. Ch. **44**, 511 (1905); M. Frerichs und G. Rodenberg, Archiv d. Pharm., **243**, 348 (1905); Carmello Russo, Gaz. Chim. Ital., **34**, 195 (1904).

Um eine nachträgliche Oxydation des elektrolytisch gebildeten Arsenwasserstoffes an der Anode zu verhindern, wurde zumeist (vgl. die Arbeiten von THORPE, TROTMAN, SAND und HACKFORD) die Elektrolyse in einem Apparat durchgeführt, in dem der Kathodenraum vom Anodenraum durch ein Diaphragma abgetrennt war. Als Diaphragma wurde Pergamentpapier oder poröser Ton empfohlen. MAI und HURT führten die Elektrolyse in einem Apparat durch, in dem die Trennung des Kathodenraums vom Anodenraum durch die Anwendung eines U-förmigen Gefäßes erreicht wird, in dessen Schenkel die positive, in dem anderen die negative Elektrode versenkt sind. Als Elektrolyt verwenden die meisten Autoren Schwefelsäure.

MAI und HURT versuchten unter anderem auch die Elektrolyse ohne Trennung des Kathodenraums vom Anodenraum in einem Apparat durchzuführen, der dem Apparat zur Gewinnung von Knallgas durch Elektrolyse analog ist. Hierbei konnten sie aber (bei Verwendung von Platin-, Blei- und Graphitelektroden) entweder keine oder eine kaum nennenswerte Bildung von Arsenwasserstoff beobachten.

Die meisten Autoren fanden in reinem Blei ein allen Anforderungen entsprechendes Elektrodenmaterial. Bei Verwendung anderer Metalle ergab die Elektrolyse weniger gute Resultate. Dieser Befund wurde allgemein auf die hohe, für Reduktionsprozesse günstige Wasserstoffüberspannung am Blei zurückgeführt. Da an Quecksilberelektroden eine größere Wasserstoffüberspannung als am Blei besteht, versuchten SAND u. HACKFORD[7] die Elektrolyse von Arsenverbindungen mit Quecksilberkathoden durchzuführen, fanden jedoch, daß hierbei viel schlechtere Resultate als mit Bleikathoden erreicht werden. Während bei Anwendung von Bleikathoden noch 0,0005 mg As_2O_3 nachgewiesen werden konnten, betrug bei Quecksilberkathoden die untere Grenze der Nachweisbarkeit 3—5 mg As_2O_3. Als Ursache hiefür nahmen die genannten Autoren eine Lösung von Arsen in Quecksilber an. Inzwischen soll 1927 F. S. AUMONIER[8], entgegen den Angaben von SAND u.

[7] Loc. cit., 1023—1024.

[8] Zitiert nach Zeitschrift für analyt. Chem. **75**, 248 (1928); mit AUMONIER's Originalarbeit (Trans. Journ. Soc. Chem. Ind. **46**, 34 (1927) hatten wir nicht die Möglichkeit, uns bekannt zu machen.

HACKFORD, mit Quecksilberkathoden gute Resultate erreicht haben.

Die Aufgabe unserer Untersuchungen bestand darin, die Angaben von MAI und HURT hinsichtlich der Unmöglichkeit eines elektrolytischen Arsennachweises ohne Trennung des Kathodenraumes vom Anodenraum zu prüfen und die Frage nach der Brauchbarkeit von Quecksilber als Kathodenmaterial zu klären.

Zur Feststellung des bei der Elektrolyse gebildeten Arsenwasserstoffes wurde sowohl die thermische Zerlegbarkeit (Spiegelbildung) als auch die Absorbierbarkeit von Arsenwasserstoff herangezogen.

Als Absorbentien für AsH_3 können bekanntlich zahlreiche Stoffe verwendet werden. Für quantitative Bestimmungen des Arsenwasserstoffs werden am häufigsten die Umsetzungen mit Jod[9], Silbernitrat[10] oder Quecksilbersalzen[11] benutzt. Nach unseren vergleichenden Versuchen eignen sich in Übereinstimmung mit den Angaben von M. RECKLEBEN, G. LOCKEMANN und ECKARDT[12] am besten Lösungen von $AgNO_3$, die gemäß:

$$AsH_3 + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 6\,Ag + H_3AsO_3 + 6\,HNO_3$$ reagieren.

In den Arbeiten von MAI und anderen wird darauf hingewiesen, daß vor der Umsetzung von AsH_3 mit $AgNO_3$ eine Entfernung von etwa vorhandenem Schwefelwasserstoff nötig sei, wozu Durchgang des Gases durch ein mit Bleisalzlösung durchtränktes Filter empfohlen wird. Dieses Verfahren ist aber nach RECKLEBEN deshalb nicht zulässig, weil Bleisalze ebenfalls die Fähigkeit besitzen mit AsH_3 in Reaktion zu treten:

$$2\,AsH_3 + 3\,Pb(C_2H_3O_2)_2 = As_2Pb_3 + 6\,HC_2H_3O_2$$

$$AsH_3 + 3\,H_2O + 3\,Pb(C_2H_3O_2)_2 = H_3AsO_3 + 3\,Pb + 6\,HC_2H_3O_2.$$

Zur Absorption von AsH_3 ist nach unseren Versuchen die von MAI und HURT empfohlene Form des Gefäßes (siehe rechte Seite der ersten Abb. 1 u. 2) am geeignetsten. Wenn man den bei der Elektrolyse von 1 mg As_2O_3 entstandenen Arsenwasserstoff durch

[9] Siehe z. B. F. TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Band II, Buch I, 162 (1931) (russ.).

[10] C. MAI und H. HURT, loc. cit.; M. FRERICHS und G. RODENBERG, loc. cit.

[11] W. AUTENRIETH, Nachweis und Bestimmung der Gifte auf chemischem Wege, ABDERHALDEN's Hdbch. Abt. IV, Teil 7 a, 1. Hälfte, S. 338 (1921).

[12] Ztschr. analyt. Chem. **46**, 671 (1907).

den mit 0,01 n-$AgNO_3$-Lösung beschickten Apparat leitet, an welchen eine MARSH'sche Röhre angeschaltet ist, so bildet sich in diesem auch nach stundenlanger Elektrolyse kein Arsenspiegel (Stromstärke 3—4 Amp.).

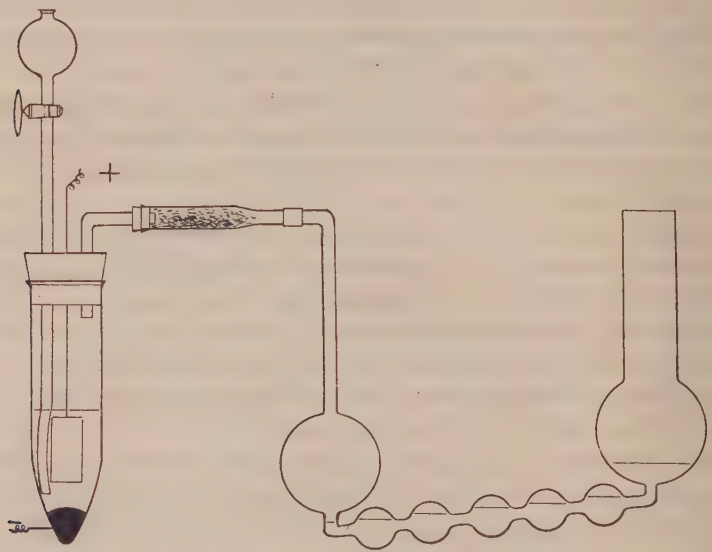


Abb. 1.

Bei der Überprüfung der Versuche von MAI und HURT über die Elektrolyse arsenhaltiger Lösungen ohne Trennung des Kathoden- vom Anodenraum (d. h. in einem Apparat, welcher dem Knallgas-Voltameter analog ist), erhielten wir bei Anwendung von Platinelektroden ebenfalls negative Resultate, die Lösung von $AgNO_3$ wurde nicht geschwärzt[13]. Wir versuchten nun die Platinkathode durch Quecksilber zu ersetzen, um die größere Wasserstoffüberspannung am Quecksilber auszuwerten. Der von uns angewandte Apparat ist in Abb. 1 abgebildet. Im Boden eines Probiergläschens (Durchmesser 2—2,5 cm, Höhe 10—12 cm) ist ein Platindraht eingeschmolzen, durch den der Strom dem im Probierglas befindlichen Quecksilber zugeleitet wird. Die Öffnung des Probierglases ist mit

[13] Da bei dieser Anordnung Knallgas entsteht, ist die Verwendung einer MARSH'schen Röhre ausgeschlossen.

einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den das Rohr eines kleinen Tropftrichters, das Gasableitungsrohr und ein Platindraht eingeführt werden. Der Platindraht ist mit einer als Anode dienenden Platinplatte 25×35 mm verbunden. Das Gasableitungsrohr ist mittels einer kleinen Röhre, die Glaswolle enthält, mit dem Absorptionsapparat verbunden. Die Glaswolle dient zur Auffangung der mit dem Gas mitgerissenen Flüssigkeitströpfchen. Als Elektrolyt (etwa 30 ccm) verwenden wir nach den Anweisungen von MAI und HURT[14] eine 12%ige Schwefelsäure. Während der Elektrolyse hielten wir den Zersetzungsapparat in einem Gefäß mit kaltem Leitungswasser. Bei der Elektrolyse (Stromstärke 3—4 Amp., Spannung etwa 12 Volt) einer Lösung mit geringen Mengen As_2O_3 konnten wir in dem beschriebenen Apparat schon nach 1—2 Minuten eine starke Schwärzung des $AgNO_3$ beobachten. Während der Elektrolyse konnten wir durch den charakteristischen Geruch eine intensive Bildung von Ozon feststellen. Durch die Anstellung von Blindproben ließ sich zeigen, daß bei der Elektrolyse der Schwefelsäure in unserem Apparat nur dann eine Schwärzung auftritt, wenn Arsenit oder Arsenat zugesetzt wird. Da aber bekannt ist, daß Silbernitrat mit Ozon und Wasserstoff reagiert[15, 16], untersuchten wir gesondert die Flüssigkeit aus dem Absorptionsgefäß im MARSH'schen Apparat, wobei sich in der MARSH'schen Röhre ein starker Arsenspiegel bildete. Dieser Befund zeigt, daß trotz Bildung von Ozon auch Arsenwasserstoff entsteht.

Bei der Überprüfung der Empfindlichkeit des Arsennachweises nach unserer Methode fanden wir, daß bei 15 bis 20 Minuten währender Elektrolyse der in der Silbernitratlösung entstandene Niederschlag wieder verschwand. Offenbar handelt es sich hierbei um die oxydierende Wirkung des Ozons[17], die auch die Ursache dafür

[14] Loc. cit.

[15] MAILFERT, C. R. **94**, 860; J.-B. **1882**, 224; GMELIN-KRAUT's Handbuch der anorg. Chemie. B. 5, Abt. 2; 46—47 (7. Aufl.).

[16] BEKETOFF, C. R. **48**, 442; 79, 1413; RECKLEBEN, LOCKEMANN und ECKARDT, loc. cit.

[17] Wir bemerken unter anderem, daß die Ozonbildung die Anwendung an Kautschukstopfen und Röhren fast unmöglich macht: schon nach 5—10 Minuten der Elektrolyse waren dickwandige Gummischläuche durchlöchert und die Gummistopfen hatten Risse.

sein dürfte, daß mit Hilfe der angeführten Methode nicht weniger als 0,25 mg As_2O_3 nachgewiesen werden konnten. Wir versuchten deshalb die schädliche Wirkung des Ozons durch Zusatz kleiner Mengen leicht oxydierbarer Stoffe (Äthylalkohol, Glukose etc.) zu verringern. Es gelang uns durch Zusatz solcher Stoffe zum Elektrolyten unter sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen 0,05 mg As_2O_3 nachzuweisen. Gegenüber dem naheliegenden Einwand, daß der bei der Einwirkung von Ozon auf Äthylalkohol entstehende Acetatdehyd eine Reduktion von Silbernitrat bewirken könnte, bemerken wir, daß bei der Durchführung von Blindversuchen unter den von uns eingehaltenen Bedingungen (die Dauer des Versuches war nicht größer als eine halbe Stunde) keine Einwirkung auf das Silbernitrat zu beobachten war[18]. Es ist möglich, daß bei Verwendung eines anderen Anodenmaterials bessere Resultate erzielt werden könnten; wünschenswert wäre eine Elektrode, an der eine womöglich niedrige Sauerstoffüberspannung besteht und an der keine Ozonbildung stattfindet. In dieser Hinsicht ist eine Variation beschränkt, da die Elektrolyse in einer sauren Lösung durchgeführt wird, was beispielsweise die Anwendung von Nickel unmöglich macht. Kohlenanoden erwiesen sich nach unseren Versuchen wegen ihrer schnellen Zerstörung als unbrauchbar; mit Bleianoden konnten wir keine Verbesserung erzielen.

Die vorstehend beschriebenen Versuche zeigen jedenfalls, daß es möglich ist, 3- und 5wertiges Arsen, ohne Trennung des Kathodenraums vom Anodenraum zu reduzieren und den gebildeten Arsenwasserstoff durch Umsetzung mit Silbernitrat nachzuweisen.

Bessere Resultate hinsichtlich der Nachweisung kleiner Arsenmengen lassen sich erzielen, wenn man die elektrolytische Reduktion an einer Quecksilberkathode unter Bedingungen durchführt, die eine Trennung der an der Anode und Kathode gebildeten Produkte ermöglicht. Der von uns konstruierte Apparat ist in Abb. 2 abgebildet. Er besteht aus einem breithalsigen Kolben von etwa 150 cm^3 Volumen, dessen Boden gewölbt, analog dem Boden der Weinflaschen, ist. Am unteren Teil des Bodens ist ein Platindraht eingeschmolzen, durch den der Strom dem Quecksilber zugeleitet

[18] Wir sind bemüht, noch andere Stoffe zur Aufhebung der Ozonwirkung ausfindig zu machen.

wird, das am Boden des Kolbens in Form eines Ringes um die erwähnte Wölbung liegt. Die Öffnung des Kolbens wird mit einem dreimal durchbohrten Stopfen verschlossen. Der Stopfen trägt die Röhre des Tropftrichters, das Gasleitungsrohr und in der zentralen Öffnung — eine oben offene Glasröhre, die unten in eine glockenförmige Erweiterung endet. In der Erweiterung befindet sich ein

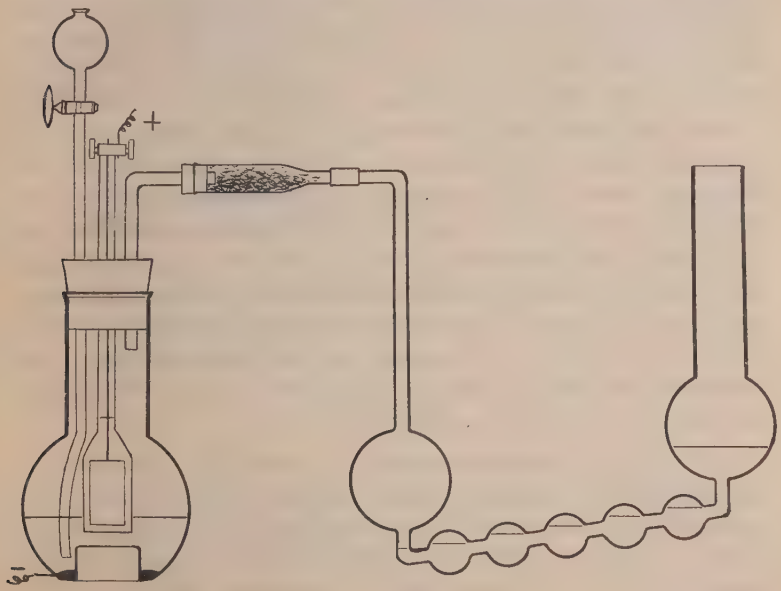


Abb. 2.

Platinplättchen, das als Anode dient. Der Strom wird mit Hilfe eines Platindrahts durch die Glasröhre der Anode zugeführt. Als Elektrolyt (dessen Volumen etwa 50 ccm betrug) dient eine 12%ige Schwefelsäure, die den Kolben so weit füllt, daß die Anode nur etwa 1—2 mm in sie taucht. Das Gasleitungsrohr kann mit dem Absorptionsapparat von Mai und Hurt oder mit der Marsh'schen Röhre verbunden werden. Bei der Durchführung der Elektrolyse tritt der entstehende Sauerstoff (mit dem Ozon) unmittelbar durch die Glasröhre der Glocke in die Atmosphäre, der Wasserstoff (samt AsH_3) dagegen, kann infolge der ringförmigen Quecksilberkathode nicht unter die Glocke kommen, es erfolgt vielmehr ein

Ansammeln im Kolben und ein Entweichen ist nur durch das Gasleitungsrohr möglich. Hierbei entsteht im Kolben ein Druck, durch den der Elektrolyt sich in der Glocke hebt und die ganze Anode bedeckt. Nach einer halbstündigen Elektrolyse, die zur Kontrolle der Reinheit der angewendeten Reagenzien dient, wird durch den Tropftrichter die auf Arsen zu prüfende Lösung eingeführt. Soferne Arsen (in 3- oder 5wertiger Form) vorliegt, tritt schon nach wenigen Minuten eine intensive Schwärzung der Silbernitratlösung auf. Die Prüfung der Empfindlichkeit ergab, daß nach diesem Verfahren nach einer dreistündigen Elektrolyse[19] noch 0,9 γ As_2O_3 an einer sehr deutlichen Schwärzung der $AgNO_3$-Lösung (richtiger gesagt durch die Abscheidung von Silber an den Gefäßwänden) erkennbar waren. Die Schwärzung war jedenfalls größer als die, welche G. Lockemann in seiner Arbeit für die Abscheidung von 1 γ Arsen in der Marsh'schen Röhre durch Photogramme wiedergibt[20]. Wenn noch eine geringere Schwärzung in Betracht gezogen wird, dann ist es mit Hilfe unserer Methode möglich, die Erfassungsgrenze weiter herabzusetzen und bei Berücksichtigung des Volumens der Elektrolytlösung das Arsen in einer Verdünnung von etwa 1 : 100.000.000 nachzuweisen.

Somit ist bei Benutzung unseres Apparates die Anwendbarkeit von Quecksilberkathoden durchaus möglich. Die Anwendung von Quecksilber hat den Vorteil, daß dieses Metall durch Destillation leicht in völlig reiner Form erhältlich ist; für unsere Versuche wurde lediglich mit Salpetersäure gewaschenes Quecksilber verwendet.

Der von uns verwendete Apparat hat gegenüber dem von Mai und Hurt verwendeten den Vorzug, daß mit größeren Flüssigkeitsmengen eine Elektrolyse durchführbar ist (bei Mai und Hurt darf das Volumen der Flüssigkeit 10 ccm nicht übersteigen), auch ist ein Eintreten der zu untersuchenden Flüssigkeit in den Anodenraum nicht zu befürchten. Die Flüssigkeitsmenge, die sich in unserem Apparat unter der Glocke an der Anode befindet, ist sehr gering, sie übersteigt nicht 5 ccm.

Wir haben versucht, in unseren beiden Apparaten die Elektro-

[19] In diesem Falle war die Dauer des blinden Versuchs ebenfalls 3 Stunden.
[20] Ztschr. angew. Chem. 18, 424 (1905).

lyse in alkalischer Lösung durchzuführen; in Übereinstimmung mit den Angaben von E. COVELLI[21] fanden wir, daß darin nur dreiwertiges, nicht aber fünfwertiges Arsen reduziert wird.

Die Versuche über die elektrolytische Entbindung von Arsenwasserstoff werden fortgesetzt; es soll sowohl die Einwirkung verschiedener Salze auf den Verlauf der Elektrolyse als auch der Ausbau unseres Verfahrens zur quantitativen Bestimmung kleiner Arsenmengen untersucht werden.

[21] Chem. Ztg. **33**, 1209 (1909).

The Micro-Determination of Lignin.

By

A. J. Bailey.

College of Forestry, University of Washington.

(Eingelangt am 19. August 1935.)

Micro-chemistry connotes chemistry on a small scale. The chemist may employ small quantities of substance because of economy, failure of the macro-method, greater simplicity, reliability, or speed, increased safety, or necessity—due to an extremely limited quantity of material available for analysis. While qualitative micro-chemical tests for lignin are far too numerous to mention, a quantitative micro-method is conspicuous by its complete absence. Apparently, only one elementary micro-analysis of a lignin derivative has been reported (25, 29).

There appears to be no known method, at present, of isolating lignin without degradation. Methods of lignin estimation may be classified as direct, indirect, and so called substituent analysis. Direct analysis requires the removal of all substances other than lignin, indirect analysis removes the lignin, and substituent analysis assumed the quantity of substance split off, added, or adsorbed to be a measure of the lignin. Common reagents in direct analysis are sulfuric acid, hydrochloric acid, sulfuric acid and hydrochloric acid, hydrochloric acid and phosphorous pentoxide, hydrochloric acid and phosphoric acid, cuprammonium solution, and aromatic alcohols, substituted amines, or formaldehyde with a mineral acid (7, 9, 13, 19, 20, 33, 39, 42, 44). The strong mineral acids are allowed to react in the cold of concentrated, and are heated if dilute. Gaseous hydrogen chloride has also been used with success (42). Indirect analysis may employ halogens, chlorine dioxide, alkaline hypochlorites, sulfurous acid and alkaline bisulfites, potassium permanganate, stannous chloride, alkalies, or nitric acid (7, 13, 15, 19, 20, 37, 39, 42). Substituent analysis

usually estimates the lignin on the basis of the methyoxyl present, the absorption of chlorine, or the amount of a compound which combines with the lignin-containing sample, as for example, weight increase due to phloroglucinol (13, 19, 20, 39, 42, 44, 46).

Lignin isolation by sulfuric acid (2, 9, 10, 35) has numerous modifications (4, 6, 16, 28, 32, 33, 38, 49). Concentrations usually employed vary from 64—72 per cent which leaves the lignin in an apparently more or less modified form as an insoluble residue. Although recent studies of the variables of time, concentration, and temperature (38, 41) have made possible satisfactory duplication of analytical results by the same method, it is difficult if not impossible to obtain satisfactory agreement between different methods, due probably to a difference in degree or kind in alteration processes produced by different conditions of reaction. It is usual in direct analysis to remove resin prior to hydrolysis by extraction with a minimum boiling point solution of alcohol and benzene. This may, however, be regarded as a source of slight error since KLASON and VON EULER have shown that alcohol partially dissolves lignin (30, 42). RITTER et al. and DORE conclude that hot water extraction should also precede direct analysis since certain substances apparently are insoluble or are made insoluble by the reagent (6, 38). It has also been claimed that resin and gums may not be removed completely unless they are dissolved with dilute alkali (5, 6), yet it would seem that some lignin must be lost in the process since the solubility of lignin in alkaline solutions forms the basis of an important pulping process. Much evidence seems to indicate that lignin suffers loss of substituent radicals by treatment with sulfuric acid. KLASON demonstrated dehydration and loss of acetyl (22, 24, 30). SHERRARD and HARRIS verified the loss of acetyl and found also that formaldehyde was formed (41) while MAHOOD and CABLE noted not only a loss of acetyl but also methoxyl and furfural-yielding constituents (32). PALOHEIMO discovered unhydrolyzed protein in sulfuric acid lignin and found, as did also SHERRARD and HARRIS, undissolved carbohydrates if the exposure to acid was insufficient and humus formation if the exposure was excessive (36, 41) which coincides with FLECHSIG's results (8). The latter seems to occur also if the temperature

rises too high during solution of the carbohydrates (38, 41). There is perhaps a relation between this fact and a recent discovery by HAWLEY et al. that cellulose may give compounds related to lignin by a relatively small temperature rise (17, 18). On the other hand, KLASON considered that lignin could not arise easily from a secondary change of cellulose because both seemed to arise from an assimilation process of carbon dioxide and water (22, 26). SCHWALBE and NEUMANN substantiated his views by showing that a lack of cambial aeration caused a decrease in lignin content as great as 10 per cent (43). Other evidence seemingly indicating a deep-seated change in the lignin molecule by sulfuric acid treatment is that sulfurous acid will no longer add to the unsaturated linkage of the acrolein complex (42) and that color reactions change (30), the latter possibly indicating a change in the aldehyde group whose condensation with SCHIFF's bases produces colored compounds (ibid). Furthermore, it seems to be impossible to remove all sulfuric acid from the acid residue (42) while repeated acid treatments dissolve the lignin (12, 14).

The adequacy of the hydrochloric acid method (47, 48) can be discounted by a similar attack. FREUDENBERG discovered that methylene dioxide was split off to form formaldehyde and mentioned the possibility that a nuclear condensation of monoses might form aromatic compounds under the effect of hydrochloric acid (11). HÄGGLUND and SHERRARD and HARRIS found incomplete solution of carbohydrates by this method (12, 41) as did also PALOHEIMO who noted humus formation in overexposure to the acid (36). Other objections are that acetyl is split off (22, 24), that methylation is difficult (21, 41)—indicating a change in hydroxyl—that the methoxyl content is low (21, 42), that hydrochloric acid or chlorine remains in the residue (42, 46), that the residue is abnormally dark (21), that color reactions change (30), and that repeated treatments dissolve the lignin (12, 14).

The cuprammonium method (9, 45) seems to be inadequate for analytical accuracy due to the solubility of lignin in the reagent (21, 41).

Other methods of direct analysis give rather unsatisfactory duplicate results with the exception of the ROSS and HILL (39)

and the Ross and Potter (40) methods which seem to give closer duplicate results than any other method of direct analysis. While this method has yet to investigated exhaustively, it seems probable that methoxyl is split off and formaldehyde added (40).

Most methods of indirect analysis are unreliable since it is difficult or impossible to duplicate results, due probably to the effect of reagents on the non-lignin components of the wood (42). Indirect analysis by sulfurous acid, however, is of considerable interest since the ligno-sulfonic acids formed may be precipitated quantitatively as coupounds of uniform and known composition (23, 27). Klason's exhaustive researches have made available theories of the lignin molecule and its behavior toward sulfurous acid which seem to be adequately substantiated by independent investigators. Space will not permit a discussion of these here; they have been summarized and a routine procedure suggested in an earlier paper (1). As was pointed out there, the identity of and changes in the lignin molecule seem to be supported more ably by experimental evidence than any other theory of lignin constitution and chemistry. It is possible to correct for changes which occur in the lignin during analysis, thus arriving at what seems to be a correct concept of lignin quantity.

Substituent analysis is of slight analytical interest since results may vary widely, and their significance is poorly understood. The presence of methoxyl in lignin, for example, one of the radicals often identified with lignin content and lignin purity, has been disputed recently, as noted below.

In selecting a method of analysis for adaption to a micro-basis, it would seem that Klason's method of analysis by sulfurous acid—reference to this method will be made using the nomenclature of Klason's ligno-sulfonic acid method to distinguish it from the sulfuric acid method also originated by him (19)—is more nearly correct theoretically and would give more accurate and significant information as to the quantity and character of the lignin present. In consideration for a micro-procedure, however, the analysis is rather too long, open to too many sources of error, and, in general, too hazardous to attempt the analysis of a single available sample representing a great deal of careful isolation or

synthesis. Due to the accuracy with which results may be duplicated, second choice seems to fall upon the Ross and Potter method. It is to be noted, however, that this method, like all other methods of analysis with the exception noted above, is still in a more or less empirical stage, and little is known as to the exact nature of the final product. It may, nevertheless, be considered as indicative as to the quantity of lignin present. Values can be duplicated with equal precision on extracted or unextracted material, although extraction lowers the values obtained. The origin and history of the sample should be the deciding factor in determining the necessity of extraction.

In order to compensate for fissile and additive radicals, insuring real significance to the analytical results in the case of salient disagreement, the results of the Ross and Potter and lignosulfonic acid methods should be correlated, preferably by means of macro-analyses. From a micro-analytical viewpoint the Ross and Potter method offers advantages in that it is simple, short, open to few sources of error, and does not require large samples. Billington et al. compared various methods of lignin estimation and objected to the Ross and Potter method on the basis of the difficulty of filtration, high ash, and low methoxyl content of the isolated lignin (3). In contrast to this, the author obtained considerably lower values for ash content—although on different species of wood—while filtration of approximately 500 ml. of liquid consumed 15—20 minutes. Billington et al. assumed the methoxyl in wood to be due to lignin alone and used methoxyl content as a criterion for evaluating analytical methods (cf. 41), yet suggested that the hot water extractive contained methoxyl. Ritter and Kurth found methoxyl and acetyl associated with holocellulose (37), which has been confirmed by Hägglund and Sandelin (15) while O'Dwyer found methoxyl in hemicellulose (34), and curiously enough, Hägglund split hemicellulose from lignin (12). In view of this evidence it seems likely that some, if not a considerable portion of the methoxyl in wood is not bound to the lignin. Consequently, any evaluation of methods of lignin estimation on the basis of methoxyl content is hardly valid.

Procedure.

The Ross and Potter method was reduced to the following micro-procedure by suitable modifications:

Samples were prepared by careful reduction of the entire specimen of wood to powder with a fine cabinet-maker's rasp, avoiding any loss of dust. Screening was omitted to avoid fractioning effects noted by Cohen and Dadswell (5). The uniformity of particle size, the importance of which has been pointed out by Mahood (31), was found to be satisfactory.

An empty 5 ml. beaker was dried at 105° C., cooled in a desicator, transferred quickly to a ground glass-stoppered weighing bottle—kept inside the case of the micro-balance—and weighed. This process was repeated with a 3 mg. sample in the beaker. While some micro-chemists obtain equivalent hydrous surface conditions on vessels which have been heated, by moistening and wiping dry, the process used was found to be more expedient for this analysis.

The sample was moistened with 40% formaldehyde (let us say 2 drops or 40 mg.) and 1,64 times this weight (in this case 65,5 mg.) of 72% sulfuric acid was added and the mixture allowed to stand for approximately 10 minutes with frequent stirring. Then, 2,76 times the weight of formaldehyde (in this case 110,5 mg.) of 95% sulfuric acid was added and stirred frequently until solution was complete. Heating on a water bath at 60—65° C. accelerated solution but was not necessary. The weights of formaldehyde, 72% sulfuric acid, and 95% stood in the ratio of 1:1,64:2,76, so that the final concentration of sulfuric acid did not exceed 72%. This weight ratio was obtained by adjusting the size of the tips of small pipettes so that a drop supplied the proper weight or aliquot part of this weight of reagent. A small variation in the total quantity of the reagents did not change the final result so long as the acid concentration did not exceed 72%. After solution was complete, 7 drops of chloroform-acetic acid (1:6) were added, and the solution diluted with 4 ml. of water and stirred well. The chloroform was driven off on a water bath, and the lignin filtered on a tared (dried at 130° C., cooled, and weighed in the weighing bottle) platinum Gooch crucible

having a platinum sponge filter plate, and washed with 2 ml. of 5% hydrochloric acid. The lignin was dried at 130° C., cooled, weighed in the weighing bottle, ignited, and the drying and weighing repeated.

Results.

Samples obtained by the above sampling procedure from representative specimens of heartwood of DOUGLAS FIR *(Pseudotsuga taxifolia)*, western hemlock *(Tsuga heterophylla)*, and SITKA spruce *(Picea sitchensis)* were analyzed by the ROSS and POTTER method on a macro-basis, yielding the following values, all expressed in per cent of the original oven-dry weight of the wood:

Table I—Extractives and ash.

	Alcohol-benzene ext.	Hot water ext.	Ash
Douglas Fir	7.20	7.80	0.10—0.17
Hemlock	7.36	4.75	0.08—0.22
Spruce	2.61	3.82	0.06—0.12

Table II—Lignin content (macro-procedure)

	Original wood	Alc.-ben. extd.	Alc.-ben. & hot water extd.
Douglas Fir	33.50	32.64	32.11
	33.85	32.75	31.90
	33.97	32.48	31.98
	33.71	32.80	32.27
average	33.76	32.67	32.06
Hemlock	31.60	30.23	29.59
	31.95	30.03	29.71
	31.44	30.15	29.67
	31.72	30.31	29.47
average	31.68	30.18	29.61
Spruce	33.45	30.32	29.61
	33.27	30.65	29.48
	33.18	30.48	29.57
	33.31	30.57	29.72
average	33.30	30.50	29.59

The following values were obtained using the above micro-procedure on samples of approximately 3 mg.:

Table III—Lignin and ash (micro-procedure).

	Orig. wood	Alc.-ben. extd.	Alc.-ben. & hot water extd.	Ash
Douglas Fir	34.02	33.11	31.75	0.07—0.19
	33.43	32.73	32.23	
	33.19	32.58	31.85	
average	33.41	32.81	31.94	
Hemlock	31.42	29.79	29.96	0.05—0.18
	32.13	30.58	29.60	
	31.79	30.41	30.08	
average	31.78	30.26	29.88	
Spruce	33.91	29.97	29.42	0.07—0.16
	33.76	30.58	29.89	
	33.37	30.42	29.78	
average	33.68	30.32	29.70	

Discussion.

Ross and Hill found an average lignin content of 32,88% for unextracted spruce and 31,23% for alcohol-benzene-extracted spruce (Picea glauca?) compared with the above macro-averages of 33,30% and 30,50%. The success of the proposed micro-method may be judged by a comparison of Tables II and III. An earlier investigation of the same woods by the ligno-sulfonic acid method gave lignin content for Douglas Fir, hemlock, and spruce as 30,0%, 32,7%, and 32,7% respectively (1). Considering the differences in methods and samples, the variations may be explained. In general, the Ross and Potter method yields values in closer agreement with values obtained by the ligno-sulfonic acid method than do other methods of analysis, either with the ligno-sulfonic acid method or among themselves. This agreement would seem to indicate that the values of the Ross and Potter method offer an acceptable index of lignin quantity, since the ligno-sulfonic acid method is based upon more complete and indicative experimental evidence than any other method of estimation.

Bibliography.

1. Bailey, A. J., Pap. Ind. **16**, 480 (1934); Sv. Pap. Tid. **37**, 791 (1934).
2. Béchamp, M. A., Ann. Chim. Phys. **48**, 458 (1856); Compt. Rend. **42**, 1210 (1856); ibid. **51**, 255 (1860).
3. Billington, P. S., Simmonds, F. A., and Baird, P. K., Pap. Tr. Journ. 96, 4, 30, 1933.

4. Bray, M. W., ibid. **87**, 25, 59 (1928).
5. Cohen, W. E., and Dadswell, H. E., Coun. Sci. Ind. Res., Tech. Pap. **3**, Melbourne, 1931.
6. Dore, W. H., Ind. Eng. Chem. **12**, 986 (1920).
7. Dupont, G., Pulp. Pap. Mag. Can. **26**, 1183 (1928), et seq.
8. Flechsig, E., Ztschr. physiol. Chem. **7**, 523 (1883).
9. Fremy, E., Compt. Rend. **83**, 1136 (1876).
10. Fremy, E., and Terreil, Bull. Soc. Chim. **10**, 439 (1868).
11. Freudenberg, K., and Harder, M., B. **60**, 581 (1927).
12. Hägglund, E., ibid. **56**, 1866 (1923).
13. Hägglund, E., Holzchemie, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1928, pp. 148—153.
14. Hägglund, E., and Björkman, C. B., Biochem. Ztschr. **147**, 74 (1924).
15. Hägglund, E., and Sandelin, O., Pap. Tr. Journ. **99**, 12, 109 (1934).
16. Harlow, W. M., Ind. Eng. Chem. **23**, 419 (1931).
17. Hawley, L. F., and Harris, E. E., ibid. **24**, 873 (1932).
18. Hawley, L. F., and Wiertelak, J., ibid. **23**, 184 (1931).
19. Hawley, L. F., and Wise, L. E., The Chem. of Wood, New York, The Chem. Cat. Co., 1926, pp. 163—172.
20. Hess, K., Die Chemie der Zellulose, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1928, pp. 174—196.
21. Kalb, L., and Lieser, T., B. **61**, 1007 (1928).
22. Klason, P., B. **53**, 1864 (1920).
23. Klason, P., ibid. **55**, 448 (1922).
24. Klason, P., ibid. **55**, 455 (1922).
25. Klason, P., ibid. **61**, 171 (1928).
26. Klason, P., ibid. **62**, 635 (1929).
27. Klason, P., ibid. **64**, 2733 (1931).
28. Klason, P., Sv. Pap. Tid. **26**, 319 (1923).
29. Klason, P., ibid. **31**, 74 (1928).
30. Klason, P., ibid. **35**, 224 (1932).
31. Mahood, S. A., Ind. Eng. Chem. **12**, 873 (1920).
32. Mahood, S. A., and Cable, D. E., ibid. **14**, 933 (1922).
33. Noll, A., Pap. Tr. Journ. **99**, 21, 45 (1934).
34. O'Dwyer, M. H., Biochem. Journ. **22**, 381 (1928).
35. Payen, Compt. Rend. **7**, 1052 (1838); ibid. **7**, 1125 (1838); ibid. **8**, 51 (1839); ibid. **8**, 169 (1839).
36. Paloheimo, L., Biochem. Ztschr. **165**, 463 (1925).
37. Ritter, G. J., and Kurth, E. F., Ind. Eng. Chem. **25**, 1250 (1933).
38. Ritter, G. J., Seborg, R. M., and Mitchell, R. L., ibid. **24**, 202 (1932).
39. Ross, J. H., and Hill, A. C., Pulp. Pap. Mag. Can. **27**, 541 (1929).
40. Ross, J. H., and Potter, J. C., ibid. **29**, 569 (1930).
41. Sherrard, E. C., and Harris, E. E., Ind. Eng. Chem. **24**, 103 (1932).
42. Schorger, A. W., The Chem. of Wood, New York, McGraw-Hill Book Co., 1926.

43. Schwalbe, C. G., and Neumann, K. E., Pap. Tr. Journ. **99**, 11, 36 (1934).
44. Schwalbe, C. G., and Sieber, R., Die chem. Betriebskontrolle in der Zell.- und Pap.-Ind., Berlin, J. Springer, 1922, pp. 100—110.
45. Schweizer, E., Journ. prakt. Chem. **72**, 109 (1857); ibid. **78**, 370 (1859).
46. Waentig, P., and Gierisch, W., Ztschr. angew. Chem. **32**, 173 (1919)
47. Willstätter, R., and Kalb, L., B. **55**, 2640 (1922).
48. Willstätter, R., and Zechmeister, L., ibid. **46**, 2401 (1913).
48. Wise, L. E., Fairbrother, A. M., and Harlow, W. M., Ind. Eng. Chem. **23**, 253 (1931).

Beiträge zur mikrochemischen Bestimmung des Silbers.

Von

Julius Donau.

Aus dem Biochemischen Institut der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben, Vorstand Prof. Dr. F. Fuhrmann.

(Eingelangt am 21. Oktober 1935.)

Gelegentlich der Versuche zur Bestimmung kleiner Goldmengen in Legierungen [1], erschien es wünschenswert, außer Gold auch etwa vorhandenes Silber auf einfache und rasche Weise mit genügender Genauigkeit zu ermitteln.

Ich habe deshalb die bekannte Fällbarkeit des Silbers aus der Lösung seiner Salze mit metallischem Kupfer näher untersucht und gefunden, daß es möglich ist, das ausgefällte elementare Silber nach entsprechender Reinigung zur Wägung zu bringen. Bedingung für die Anwendbarkeit dieser Methode ist die Abwesenheit anderer durch Kupfer fällbarer Metalle. Nach einigen Vorversuchen hat sich das nachstehend beschriebene Verfahren bewährt.

Beschreibung des Verfahrens.

Geräte.

1. Waage.

Für Wägungen von Substanzmengen unter 20 mg sind sogenannte Mikrowaagen erforderlich, die mindestens noch 0,005 mg anzeigen. Als solche kommen zunächst in Betracht die schon eingeführten Instrumente von Kuhlmann (Hamburg), Starke & Kammerer (Wien), Nemetz (Wien) u. a., ferner auch die Mikrowaage des Verfassers, welche bei ungefähr gleicher Genauigkeit durch eine einfache Luftdämpfungsvorrichtung ein fast

[1] Mikrochemie, **17**, 174; **18**, 11 (1935).

sofortiges Ablesen des Gewichtes gestattet. Ein weiterer Vorteil dieser Waage ist ihre geringe Empfindlichkeit gegenüber Temperaturschwankungen. Ihre Aufstellung muß daher nicht in einem besonderen Waagezimmer mit konstanter Temperatur erfolgen, sondern kann auch in unmittelbarer Nähe des Arbeitstisches auf einer Konsole Platz finden[2]. Da die Ablesung bei ruhendem Zeiger stattfindet, muß für eine möglichst erschütterungsfreie Aufstellung gesorgt werden. Zweckmäßig ist es, auf eine Konsole mit ebener Holzplatte eine Marmorplatte zu legen, auf die dann die Waage zu stehen kommt.

Handelt es sich um das Abwägen größerer Substanzmengen, z. B. über 20 mg, so genügen in der Regel die gebräuchlichen Analysenwaagen, welche noch die Zehntel-mg abzulesen erlauben.

2. Proberöhrchen aus Jenaer Glas.

Für Bestimmungen mit kleinen Mengen sind Röhrchen von etwa 4 cm Länge, 8 mm Weite und ca. ½ mm Wandstärke erforderlich. Bei Promengen von über 20 mg bis 100 mg haben sich Gefäße von ungefähr 8 bis 12 cm Länge und 10 bis 12 mm Weite als praktisch erwiesen. Bei Überführungen der Silberlösungen vom Lösungs- in ein Fällungsgefäß, wie dies bei direkten Gold-Silberbestimmungen nötig ist, bedient man sich noch etwas längerer und weiterer Röhrchen.

3. Einige spitzwinkelig gebogene Pipetten.

Diese zum Absaugen der Lösungen und der Waschflüssigkeit aus den Röhrchen dienenden Glasröhren sind spitzwinkelig umgebogen und auf der einen Seite auf ½ bis 1 mm ausgezogen. Dieser umgebogenene Teil endigt in eine mehr oder minder feine Spitze, je nachdem die betreffende Pipette zum raschen Absaugen der Hauptmenge der Flüssigkeit oder zur Entfernung von Flüssigkeitsresten gebraucht wird. Zum Schutze gegen Verätzungen besitzen die Absaugröhrchen gegen das Mundstück zu eine kugelförmige Erweiterung.

Außer den genannten Pipetten werden mehrere dünne, verschieden lange Glasstäbchen mit verdickten Enden benötigt. Man ver-

[2] Die Waage kann von der Firma Veit & Co., Wien, bezogen werden.

wendet sie zum Festdrücken des fertiggewaschenen Silberschwamms an den Gefäßboden.

4. Mehrere Aluminiumblöckchen.

Der eine dieser Blöcke ist ca. 2 cm hoch und besitzt einen Durchmesser von ungefähr 5 cm. An der Oberseite befinden sich eine größere Anzahl, z. B. 6 kreisförmig angeordnete Bohrungen, die fast bis zum Boden reichen. Die Weite der Bohrungen ist derart bemessen, daß die eingestellten Jena-Röhrchen an das Metall gut anliegen. Seitwärts oder auch in der Mitte befindet sich noch eine Bohrung zur Aufnahme eines kleinen Thermometers. Eine Gradteilung von fünf zu fünf Graden genügt bei dem letzteren.

Die Erwärmung kann entweder auf einer Heizplatte oder mittels eines Mikrobrennners [3] bewirkt werden. In letzterem Fall wird der Block auf einem passenden Dreifuß montiert.

Außer dem eben angeführten Block werden noch zwei ca. 5 cm hohe Aluminiumblöcke mit den gleichen, aber tieferen Bohrungen benötigt. Der eine dient zum raschen Trocknen der Röhrchen mit dem gewaschenen Silberschwamm. Er kann in gleicher Weise wie der vorhin beschriebene erwärmt werden. Der andere Block wird zum raschen Abkühlen der erhitzten Gefäße mit dem zur Wägung kommenden Silber verwendet. Für eine gute Wirksamkeit der beiden Blöcke ist ein entsprechendes Einpassen der Röhrchen erforderlich, die nur einige Millimeter herausragen dürfen.

Auch das Abdampfen von Flüssigkeiten aus engen Gefäßen geht rasch vor sich, wenn man dieselben in die Bohrungen des erwärmten Blocks stellt. Durch Draufblasen eines mäßig starken Luftstromes läßt sich die Verdunstung noch weiter beschleunigen.

5. Pinzette.

Zum Halten der Röhrchen während des Erhitzens und zum Transport derselben kann man sich einer sogenannten Schieberpinzette bedienen. Die Enden derselben werden so eingebogen, daß sie die Gefäße gut umfassen.

---

[3] Geeignete Mikrobrenner liefert die Firma Veit & Co. (Wien).

6. Zentrifuge und Wasserstrahlpumpe.

Zur raschen Sedimentierung von zuweilen durch pulverförmig ausgefälltes Silber verursachten Trübungen (bei silberarmen Proben) kann man sich einer einfachen Laboratoriumszentrifuge bedienen. Die bei der Lösung und Fällung auftretenden lästigen Dämpfe der Salpetersäure und der salpetrigen Säure können mittels einer Wasserstrahlpumpe, die mit einem über die Gefäße gestülpten Trichter verbunden ist, abgesaugt werden.

7. Reagenzien.

An Reagenzien sind erforderlich reine, besonders chlorfreie Salpetersäure, ferner reiner Kupferdraht von ½ bis 1 mm Dicke. Als besonders geeignet erwiesen sich Drähte aus Elektrolytkupfer (Dynamodraht). Die Blankscheuerung des Drahtes wurde durch Abschleifen mit einer Gilletteklinge bewirkt, da durch Abscheuerung mittels Schmirgel das Kupfer leicht verunreinigt werden könnte.

Die Länge der einzelnen Kupferstäbchen ist so bemessen, daß sie aus den betreffenden Fällungsröhrchen noch soweit herausragen, daß sie bequem gefaßt werden können.

Die Drähte können selbstverständlich wiederholt benützt werden; es müssen dann die aus den Fällungsgefäßen gezogenen Stäbchen zunächst gut abgespült, sodann getrocknet und verschlossen aufbewahrt werden.

Ausführung der Silberbestimmung.

Vorbereitung der Lösung.

Liegt beispielsweise eine Gold-Silberlegierung, die auch noch verschiedene unedle Metalle enthalten kann, vor, so wird dieselbe nach der schon früher beschriebenen Weise (l. c.) zunächst mit einer Kadmium-Zinklegierung zusammengeschmolzen (quartiert) und hierauf mit Salpetersäure behandelt. Hiedurch werden die unedlen Metalle und auch das Silber zur Auflösung gebracht.

Die Quartierung und Auflösung erfolgt je nach der Größe der Einwaage in kürzeren oder längeren Röhrchen aus Jenaer Glas.

Beabsichtigt man, das Silber auf indirektem Wege zu bestimmen, so kann die Lösung unmittelbar neben dem Golde verbleiben. Das mittels Kupfer gefällte Silber wird in diesem Falle nach dem Waschen und Trocknen samt dem Golde gewogen. Hernach wird das Silber mittels Salpetersäure gelöst, quantitativ fortgewaschen und das Gold nach abermaligem Trocknen und schwachem Glühen allein zur Wägung gebracht. Die Silbermenge ergibt sich dann aus der Differenz. Genauer und einwandfreier ist jedoch die direkte Bestimmung des Silbers, was allerdings eine Überführung der Silberlösung in ein anderes Gefäß erfordert. Man wählt hiezu ein noch etwas längeres und weiteres Rohr als die oben angegebenen, weil die quantitative Überleitung eine größere Flüssigkeitsmenge ergibt.

Die Behandlung der quartierten Probe geschieht je nach der Einwaage mit 0,25 bis 0,5 ccm mäßig verdünnter Salpetersäure. Die Röhrchen werden hiebei in die Bohrungen des niederen Aluminiumblocks eingestellt und letzterer bis auf etwa 120° erwärmt. Nach ungefähr 20 Minuten wird die Hauptmenge der entstandenen Lösung mit der gebogenen Pipette (s. o.) aufgesaugt und in das vorbereitete Rohr einfließen gelassen. Sodann wird das zurückgebliebene Gold mit einigen Tropfen bis 0,25 ccm konz. Salpetersäure versetzt und neuerlich im Block erhitzt. Nach 8 bis 10 Minuten wird dieser zweite Auszug ebenfalls mit der Pipette in das zweite Gefäß überführt. Zur völligen Entfernung des Silbers wird noch 5- bis 6mal mit heißem Wasser nachgefüllt und abpipettiert und mit der Hauptmasse vereinigt. Auf diese Art gelingt es leicht, die Silberlösung quantitativ vom Golde abzutrennen. Die Ausfällung des Silbers mit Kupfer erfolgt in der weiter unten beschriebenen Weise.

Liegt die zu bestimmende Silberprobe als Legierung mit nur unedlen Metallen vor, so wird die eingewogene Substanz in dem Röhrchen in wenig verdünnter Salpetersäure unter Vermeidung eines großen Säureüberschusses gelöst und nach entsprechender Verdünnung zur Ausfällung des Silbers bereitgestellt.

Wenn die zu untersuchende Probe das Silber in Form einer Lösung enthält, so kann dieselbe zur unmittelbaren Fällung des Silbers mit Kupfer nur dann verwendet werden, wenn außer dem

Silber kein weiteres, durch Kupfer fällbares Metall, wie z. B. Quecksilber, Palladium u. a. zugegen ist. Ein größerer Säureüberschuß muß durch längeres Erhitzen im Block auf ein geringes Maß verringert werden.

Ausfällung des Silbers.

Die Fällung des Silbers aus der vorbereiteten Lösung wird in nachstehender Weise vorgenommen. Man bringt die bis auf etwa $^2/_3$ der Höhe mit Flüssigkeit gefüllten Röhrchen zunächst in eine schiefe Lage, um bei eventuell eintretender starker Gasentwicklung Verluste durch Verspritzen zu vermeiden. Die von der schrägen Röhrchenwand aufgefangenen Flüssigkeitsteilchen müssen vor Beendigung der Fällung durch Schwenken des Gefäßes mit der Hauptmenge wieder vereinigt werden.

Der zur Fällung verwendete Draht wird mittels einer Gilletteklinge möglichst blank gescheuert und sodann in das schief gestellte Rohr eingelegt. Bei stärkerer Gasentwicklung ist die Fällung in 10 bis 15 Minuten beendet, während sie bei säurearmen Lösungen bis zu einer Stunde dauert.

Man überzeugt sich von der Vollständigkeit der Fällung, indem man mittels einer dünn ausgezogenen Pipette ein Tröpfchen der Lösung entnimmt und auf einem Uhrglas oder einer dunklen Platte mit verdünnter Salzsäure auf Silber prüft. Bei festgestellter Anwesenheit von Silber muß die Fällung fortgesetzt werden. Die durch wiederholte Probeentnahme sich ergebenden Verluste sind bei der an sich schon silberarm gewordenen Lösung gering und beeinflussen das Resultat nicht wesentlich. Da in den meisten Fällen jedoch Kontrollbestimmungen unter ähnlichen Mengen- und Konzentrationsverhältnissen gleichzeitig zur Ausführung gelangen, so wird zunächst nur bei einer der Proben auf noch ungefälltes Silber geprüft, während die übrigen erst nach erfolgter Feststellung der vollständigen Ausfällung bei der betreffenden Probe geprüft werden.

Sollte wegen zu geringer Menge überschüssiger Säure sich keine oder eine kaum merkliche Gasentwicklung einstellen, so wird durch gelindes Erwärmen im Block oder durch Einstellen des Röhrchens in warmes Wasser die Reaktion entsprechend beschleunigt und so

eine raschere Ausfällung des Silbers erzielt. Eine durch Erhitzen bewirkte zu stürmische Reaktion kann durch Abkühlen mit kaltem Wasser gemäßigt werden.

Waschung des Silbers.

Nach der vollständigen Ausfällung des Silbers, das, wie bereits erwähnt, verschieden lange dauern kann, wird die Flüssigkeit aus dem Röhrchen durch vorsichtiges Absaugen mittels der spitzwinkelig gebogenen Pipette entfernt. Hiebei wird der dünnausgezogene Teil bis an den Boden der schief gehaltenen Röhre gebracht, möglichst ohne den um den Kupferdraht angesetzten Silberschwamm zu verletzen.

Zur rascheren Erledigung des Absaugens bedient man sich zuerst vorteilhaft einer Pipette mit gröberer Spitze, während zur Entfernung des Flüssigkeitsrestes eine solche mit feinster Spitze verwendet wird. Dadurch wird sowohl an Zeit erspart, als auch die Gefahr verringert, daß Silberteilchen mitgesaugt werden.

Beim Absaugen selbst wird das Röhrchen z. B. mit der linken Hand schräg gehalten, während man mit der rechten Hand die Pipette entlang der nach oben liegenden Gefäßwand bis nahe an den Boden führt und sodann die Flüssigkeit langsam mit dem Munde absaugt. Vor dem Entleeren der Pipette muß die darin befindliche Flüssigkeit nach etwa mitgesaugten Silberteilchen genau untersucht werden. Gegebenenfalls wäre die Lösung wieder ins Fällungsgefäß zu bringen und nach dem Absetzen nochmals abzupipettieren. Bei allen Manipulationen ist eine gute Beleuchtung unbedingt erforderlich. Nach dem Absaugen der Lösung wird mittels einer Spritzflasche sogleich kaltes Wasser ins Röhrchen gebracht, dieses gleichfalls so vollständig als möglich ausgesaugt und das Rohr neuerlich mit Wasser gefüllt. Nach diesem zweimaligen Wasserwechsel wird der Kupferdraht aus dem Röhrchen gezogen. Dies geschieht am einfachsten in der Weise, daß man den herausragenden Draht mit der Hand faßt, etwas vom Boden hebt und sodann mit einem festen Gegenstand, z. B. einem Glasstab, leicht beklopft. Hiedurch löst sich der nur lose hängende Silberschwamm glatt ab und der Draht kann nun herausgezogen werden, ohne daß nennenswerte Silbermengen darauf haften bleiben.

Bei Anwendung von heißem Wasser als Waschflüssigkeit und längerem Verweilen des Kupferdrahtes in der Lösung scheidet sich, wie einschlägige Versuche gezeigt haben, metallisches Kupfer in Form eines braunroten Belages am Silberschwamm aus.

Nach der Entfernung des Kupferdrahtes wird unverzüglich wieder abgesaugt und ein drittesmal mit Wasser nachgefüllt. Bei längerem Verweilen des Silberschwamms in der noch schwach salpetersauren Lösung könnten sich merkliche Mengen Silber auflösen. Man verwendet daher auch Wasser von Zimmertemperatur.

Während des Absaugens und Nachfüllens mit Wasser soll der Silberschwamm möglichst wenig aus seiner Form gebracht werden, was nicht nur ein rascheres Auswaschen ermöglicht, sondern auch das Mitreißen von Silberteilchen erschwert. Das Absaugen und Nachfüllen mit Wasser wird 6—7mal wiederholt. Die beiden letzten Waschungen können, da ein Auflösen von Silber nicht mehr zu befürchten ist, mit heißem Wasser vorgenommen werden.

Vor dem letzten Aussaugen wird der Silberschwamm mittels eines am Ende kugelförmig verdickten Glasstabes an den Röhrenboden schwach angedrückt. Dies hat den Zweck, das Silber nach dem Trocknen leicht und quantitativ aus dem Gefäß entfernen zu können. Nach dem Zusammendrücken des Schwammes wird der Glasstab herausgezogen und die Flüssigkeit möglichst vollständig abgesaugt.

Trocknen und Wägen des Silbers.

Das Trocknen des reinen Silberschwamms erfolgt am besten und raschesten in dem bereits erwähnten Aluminiumblock. Durch die knapp anliegenden heißen Metallwände wird ein Kondensieren der abziehenden Dämpfe sowie ein Verspritzen durch Siedeverzug hintangehalten.

Um den Verlauf der Trocknung zu kontrollieren, genügt es, jeweils ein kaltes Uhrglas über die Mündungen der Röhrchen zu stülpen, das sich gegebenenfalls an den betreffenden Stellen sogleich mit einer leicht wahrnehmbaren Schichte von Kondenswasser beschlägt.

Das Trocknen der größeren Röhrchen kann natürlich auch

in einem passenden Block oder aber in einem gewöhnlichen Trokkenschrank vorgenommen werden.

Das nun trockene, jedoch am Boden und an den Gefäßwänden leicht anhaftende Silber wird mit einem steifen Draht oder einem dünnen Glasstab aufgelockert und unter beständigem Drehen und leichtem Beklopfen des Röhrchens in der offenen Flamme mäßig erhitzt. Dadurch wird ein Zusammenballen der einzelnen Silberteilchen bewirkt und ein verlustloses Überführen des Metalls auf ein austariertes Wägeschälchen ermöglicht. Etwa noch im Fällungsgefäß verbliebene Anteile werden durch leichtes Beklopfen des über dem Wägeschälchen gehaltenen Röhrchens, ev. unter Zuhilfenahme eines Drahtes entfernt. Bei staubförmig zurückgebliebenem Silber kann man die letzten Reste aus dem Röhrchen dadurch ins Wägeschälchen bringen, daß man sie mit einem gleichfalls austarierten Lederfleckchen auswischt.

Das Silber unmittelbar in den Fällungsgefäßen zu wägen, ist besonders bei sehr kleinen Mengen wegen der nicht absolut sicheren Gewichtskonstanz des Glases kaum empfehlenswert.

Wenn die Silbermengen mehrerer Proben vom gleichen Untersuchungsmaterial so gering sind, daß die Ergebnisse durch Wägungsfehler beeinflußt werden könnten, so werden die einzelnen Anteile vereinigt und gemeinsam gewogen. Die Vereinigung der einzelnen bereits gewaschenen Silberschwämmchen geschieht noch v o r d e m T r o c k n e n in der Weise, daß man sie wiederholt mit ganz wenig Wasser aufschwemmt, mit einer Pipette nach und und nach aufsaugt und in einem der Röhrchen zusammenbringt. In diesem wird sodann nach eventuellem Zentrifugieren die überstehende Flüssigkeit weggesaugt, das Silber in der schon beschriebenen Art getrocknet und zur Wägung gebracht.

Die nachstehende tabellarische Übersicht zeigt, daß es sehr wohl möglich ist, das Silber durch Fällung mittels Kupfer mit genügender Genauigkeit zu bestimmen.

Einwaage	Auswaage	Differenz in %	Anmerkung
59,24	59,29	+ 0,08	Die Ziffern bedeuten Teilstriche der verwendeten Mikrowaage. 1 Teilstrich = 0,230 mg. Die Auflösung der Probe (Feinsilber) in je 3 Tropfen mit dem halben Volumen verdünnter HNO_3 wurde in siedend heißem Zustand durch Cu ausgefällt (starke Gasentwicklung!). Alle erhaltenen Silberschwämme waren kupferhältig. Die Ausfällungen waren in 10 bis 20 Minuten beendet.
37,34	37,39	+ 0,14	
29,15	29,20	+ 0,17	
45,90	46,30	+ 0,87	
33,78	33,80	+ 0,06	
57,28	57,26	— 0,03	Die Feinsilberproben wurden wie oben gelöst, die Ausfällungen in der Kälte vorgenommen (mäßige Gasentwicklung!). Nach dem ersten Wasserwechsel beim Auswaschen des Silberschwammes wurden die Kupferstäbchen entfernt. In den Schwämmchen wurde kein Kupfer mehr nachgewiesen. Dauer der Ausfällung 15 bis 30 Minuten.
43,14	43,06	— 0,18	
47,03	47,00	— 0,06	
45,24	45,20	— 0,09	
33,20	33,15	— 0,15	
$0,0663_7$	$0,0663_0$	— 0,10	Die Proben (ebenfalls Feinsilber) wurden auf einer gewöhnlichen Analysenwaage gewogen, die letzte Wertziffer geschätzt. Zur vorletzten Probe wurden ca. 60 mg Kupfer und zur letzten außer 40 mg Kupfer noch 20 mg Blei in metallischem Zustand hinzugefügt. Zur Lösung der beiden ersten Proben wurden je $^1/_4$ ccm Wasser und $^1/_4$ ccm konz. HNO_3 verwendet, zur Lösung der beiden andern Proben je $^1/_4$ ccm Wasser und $^1/_2$ ccm konz. HNO_3. Die Ausfällungen mit Kupfer wurden in mäßiger Wärme ausgeführt und dauerten $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde.
$0,0716_0$	$0,0715_3$	— 0,10	
$0,0685_0$	$0,0684_5$	— 0,07	
$0,0649_2$	$0,0647_6$	— 0,24	

Einwaage	Gold und Silber	Gold	Goldgehalt in ‰	Silbergehalt in ‰	Anmerkung
32,15	19,44	12,31	383	222	Die Probe war eine gold- und silberhaltige Legierung mit einem angeblichen Gold- und Silbergehalt von 384 bzw. 221 ‰. Das Silber wurde aus der Differenz ermittelt.
49,64	30,08	19,11	385	221	
38,30	23,18	14,75	385	220	
30,70	18,64	11,76	383	223	

	Gold	Silber			
38,64	14,82	8,58	383	222	Bei der gleichen Probe wurden Gold und Silber gesondert bestimmt.
53,52	20,55	11,88	384	222	
60,41	23,20	13,35	383	221	
31,64	12,12	7,02	383	222	

	Silber	Silbergehalt in ‰	
43,62	36,48	836	Die Probe war eine Silber-Kupferlegierung mit einem angeblichen Silbergehalt von 837.
34,58	28,95	837	
31,01	25,90	835	
33,31	27,85	836	
40,75	34,00	835	

Mikrochlorbestimmungen auf nephelometrischem Wege und ihre Anwendung bei der Chlorbestimmung in organischen Substanzen.

Von

F. Alten und E. Hille.

Aus der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Lichterfelde.

(Mit 2 Diagrammen.)

(Eingelangt am 25. Oktober 1935.)

Mangels einer empfindlichen Farbreaktion auf ionogenes Chlor wurde die Bestimmung kleiner Chlormengen bisher auf alkali-acidimetrischem[1,2], argentometrischem[3,4] oder potentiometrischem[4] Wege mit etwa 0,01 n-Titerlösungen vorgenommen. Da 1 ccm einer 0,01 n-Maßlösung immerhin noch 0,355 mg Cl entspricht, der Verbrauch von 1 ccm Normallösung bei einer Titration im Interesse der Genauigkeit aber kaum unterschritten werden kann, sind diese Verfahren nur als Halbmikromethoden anzusprechen.

Zum Nachweis von freiem Chlor haben W. Olszewski und H. Radstoch Benzidin[5], K. Alfthan Dimethyl-p-phenylendiamin-hydrochlorid[5] benutzt. Diese Farbreaktionen sind wohl äußerst empfindlich, sprechen jedoch nicht auf ionogenes, sondern nur auf freies Chlor, daneben aber auf viele andere oxydierende Substanzen an.

Wir haben deshalb versucht, die bei der Abscheidung von geringen Chlormengen entstehende milchige Trübung von Silberchlorid nephelometrisch zu messen. Chlorsilber besitzt bei 21° C eine Löslichkeit von $1{,}54 \cdot 10^{-4}$ g AgCl in 100 ccm dest. Wasser, was

[1] F. Viehböck, Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen auf acidimetrischem Wege (B. **65**, 493 [1935]).

[2] U. K. Zacherl und H. G. Krainick, Eine alkalimetrische Mikromethode zur Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen (Mikrochemie **5**, 61 [1932]).

[3] F. Hölscher, Argentometrische Halbmikrobestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen (Ztschr. analyt. Chem. **96**, 308 [1934]).

[4] W. N. Kolytschewa und R. W. Theiss, Zur Methodik der Bestimmung kleiner Chlorkonzentrationen (Russisch), Ref. C. 1931, II, 2486).

[5] Ref.: Ztschr. analyt. Chem. **77**, 376 (1929).

50,8 γ Cl entspricht; die Löslichkeit ist also verhältnismäßig hoch. Da bei der Ausfällung von Chloriden als Silberchlorid stets ein relativ großer Überschuß an Silbernitrat verwendet wird, darf mit einer geringeren Menge von in Lösung verbleibenden Chloriden gerechnet werden. Wir fanden demgemäß, daß eine Chlorsilbertrübung, die einer Konzentration von 10 γ Cl in 100 ccm Lösungsmittel entspricht, noch mit bloßem Auge eben wahrzunehmen ist, und es stellte sich heraus, daß diese Trübung im Nephelometer noch gut meßbar war. Auf dieser Grundlage konnte daher ein Verfahren ausgearbeitet werden, nach dem Chlorgehalte bis zu einer unteren Menge von 10 γ noch quantitativ bestimmt werden können.

Verdünnte Natriumchloridlösungen, die mit einem Überschuß an Silbernitrat versetzt wurden, ergaben Silberchloridsole, die — im Nephelometer gemessen — bis zu drei Stunden ihren Trübungswert nicht veränderten. Dieser Trübungswert war jedoch schwer zu reproduzieren. Er hing, wie wir fanden, bei gegebener Chlorkonzentration von der Temperatur und von der Anwesenheit anderer Elektrolyte ab (s. Tabelle 1).

Tabelle 1.

	Reine NaCl-Lösungen + 5 ccm n/10 $AgNO_3$ (in 100 ccm)			NaCl-Lösungen mit Zusatz von 10 ccm n/1 $NaNO_3$, 5 „ n/1 $Ca(NO_3)_2$, 5 „ n/1 $Al(NO_3)_3$, 5 „ n/10 $AgNO_3$ (in 100 ccm)		
γ Cl	10	100	1000	10	100	500
Meßgefäß	Z.G.*)	Z.G.*)	2,5 mm-Küvette	Z.G.*)	Z.G.*)	Z.G.*)
Vergleichshelligkeit	3	3	4	3	3	3
Gemessen nach	Relative Trübung (bei Filter L_2)					
0,5 Stunden	35,8	67,5	91,5	45,0	529,1	1000,0
1 Stunde	36,0	67,0	92,5	46,5	500,0	961,5
2 Stunden	35,8	67,0	92,5	46,8	456,6	892,9
3 „	36,0	67,2	93,0	47,0	400,0	769,2

* Zangemeister-Gefäß.

Um ein möglichst weites Anwendungsgebiet für die Chlorbestimmung zu schaffen, wurde die Ausfällung bei Gegenwart größerer Mengen Natrium-, Calcium- und Aluminiumnitrat vorgenommen, um den Eigengehalt der zu untersuchenden Substanz an Begleitstoffen gegenüber diesem Überschuß an ein-, zwei- und dreiwertigen Kationen nicht mehr zur Auswirkung kommen zu lassen. Die Trübungswerte waren jetzt wesentlich besser zu reproduzieren, dagegen ließ die Beständigkeit der Sole stark nach. Bei höheren Chlorkonzentrationen änderte sich das Bild im Nephelometer ständig (s. Tabelle 1).

Es wurde daher versucht, die Trübung zu stabilisieren; als ein hierzu geeignetes Schutzkolloid erwies sich Dextrin. Lösungen, die in 100 ccm Endvolumen 0,2 g Dextrin enthielten, zeigten drei Stunden lang denselben Trübungswert (s. Tabelle 2).

Tabelle 2.

Gemessen nach	10 γ Cl	100 γ Cl	500 γ Cl
0,5 Stunden	8,5	74,3	507,4
1 Stunde	10,0	75,5	508,6
2 Stunden	9,7	75,2	510,7
3 „	10,2	73,2	493,4

Die Lösungen enthielten außer NaCl in 100 ccm:

20 ccm 1 n $NaNO_3$
5 ccm 1 n $Ca(NO_3)_2$
5 ccm 1 n $AgNO_3$
5 ccm n/10 $AgNO_3$
0,2 g Dextrin

Es war jetzt also nur noch der Einfluß der Fällungstemperatur zu untersuchen (s. Tabelle 3).

Tabelle 3.

γ Cl in 100 ccm	Relative Trübung bei			
	11,5° C	18° C	21° C	24° C
20	18,3	15,0	17,8	22,7
50	57,8	68,4	76,7	81,6
100	123,1	160,0	180,8	196,4
300	294,7	400,6	455,8	557,4
500	454,6	628,7	648,3	769,2

Die Schwankungen, die sonst noch auftraten, vermochten wir zunächst nicht auszuschalten; wir schoben sie Zufälligkeiten bei der Ausfällung zu, die zu regulieren wir vorläufig noch nicht in der Hand hatten.

In welchem Maße die Größe der entstehenden Chlorsilberteilchen und damit ihr Lichtbrechungsvermögen von den Versuchsbedingungen abhängt, zeigt folgendes Beispiel: Zu einer Natriumchloridlösung, die 100 γ Cl enthielt, wurde die gleiche Menge Silbernitrat aus einer Pipette einmal im Strahl, das zweite Mal tropfenweise zugelassen. Im ersten Fall erhielten wir im Nephelometer bei Filter L_3 und Vergleichshelligkeit 3 für die relative Trübung den Wert 225, im zweiten den Wert 286. Die Ausbildung der Chlorsilberteilchen hängt also in hohem Grade davon ab, in welchem Verhältnis die Chlor- und Silberionen aufeinandertreffen.

Wir versuchten daher den umgekehrten Weg, indem wir die Chloridlösung in überschüssige Silbernitratlösung einfließen ließen. Es zeigte sich, daß auf diese Weise Silberchloridsole erhalten werden, die den gleichen Trübungswert auch ohne Schutzkolloidzusatz drei Stunden lang beibehielten (s. Tabelle 4).

Tabelle 4.

Gemessen nach	Relative Trübung*)		
	10 γ Cl/50 ccm	50 γ Cl/50 ccm	250 γ Cl/50 ccm
0,5 Stunden	8,0	21,0	183
1 Stunde	7,8	21,0	191
2 Stunden	7,8	21,5	195
3 „	7,0	20,0	186

* Vergleichshelligkeit 3, Filter L_2, ZANGEMEISTER-Gefäß.

Dieser Befund wird bei Berücksichtigung der elektrischen Ladung der Chlorsilberteilchen verständlich. Versetzt man eine Natriumchloridlösung mit einer nicht ausreichend äquivalenten Menge Silbernitrat, so fällt nach LOTTERMOSER[6, 7, 8] ein

[6] A. LOTTERMOSER, Journ. f. prakt. Chemie (2) **72**, 39 (1905); **73**, 374 (1906).
[7] W. PAULI u. E. VALKO, Elektrochemie der Kolloide, Wien, 1929, S. 96.
[8] R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie, 5. Aufl., Bd. II, Leipzig, 1927, S. 156.

(durch Cl'-Ionen) negativ geladenes Silberchlorid (x AgCl) . y Cl' aus, das bei fortschreitendem Zusatz von Silbernitrat am Äquivalenzpunkt völlig entladen wird. Bei weiterem Zusatz von Silbernitrat erfolgt eine positive Aufladung unter Bildung von (x AgCl) . y Ag'. Das am isoelektrischen Punkt koagulierte Silberchlorid wird durch die weitere Zugabe von Silbernitrat offenbar nur schwer wieder peptisiert, da es zu den ausgesprochenen hydrophoben Kolloiden gehört [9]. Nimmt man dagegen die Ausfällung in der Weise vor, daß man die Chloridlösung in überschüssige Silbernitratlösung einfließen läßt, dann entsteht von vornherein ein positives Sol (x AgCl) y Ag'.

Die Ausfällung wird im schwach sauren Medium vorgenommen, und H'-Ionen erteilen den Kolloiden in der Regel eine positive Ladung [10], desgleichen laden Salze mehrwertiger Kationen [11] bei der Peptisation positiv auf. Daß bei unserem Verfahren tatsächlich ein positiv geladenes Silberchloridsol entsteht, konnte uns die Bestimmung der Wanderungsrichtung der Chlorsilberteilchen im U-Rohr erweisen. Hierbei wanderte das Chlorsilber zur Kathode, war also positiv geladen.

Die Messung des Trübungswertes der Chlorsilbertrübung kann bei Filter L_2 (grün) oder L_3 (blau) und den Vergleichshelligkeiten 2 oder 3 des PULFRICH-Photometers vorgenommen werden. Es genügt, wenn man die relative Trübung bestimmt; die Errechnung der absoluten Trübung erfordert nur unnötigen Zeitaufwand und die Genauigkeit der Analyse wird dadurch in keiner Weise erhöht. Von den Meßgefäßen eignet sich am besten das Gefäß nach ZANGEMEISTER.

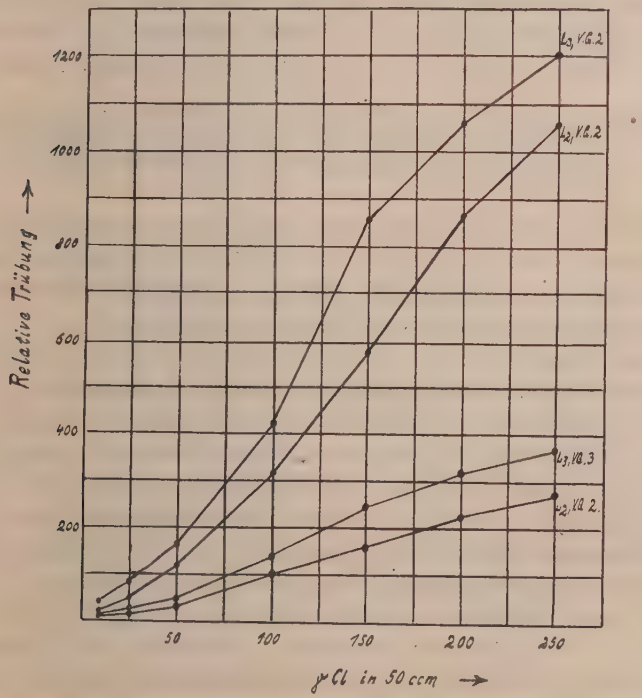
Im Diagramm 1 sind die Werte für die relative Trübung von Lösungen bekannten Chlorgehaltes wiedergegeben, die im PULFRICH-Photometer unter Verwendung der Filter L_2 und L_3, der Vergleichshelligkeiten V. G. 2 und V. G. 3 für eine Fällungstemperatur von 17° C ermittelt wurden.

Es sei ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß diese Zahlen keine allgemein gültige Eichkurve darstellen sollen, da der Trü-

[9] R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie, 5. Aufl., Bd. I, S. 198.
[10] R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie, 5. Aufl., Bd. I, S. 168.
[11] Bei uns vorhanden im „Nitratgemisch" (s. w. u.).

bungswert außer von der Temperatur auch von der Zusammensetzung des Nitratgemisches abhängt, das wegen der starken Hygroskopizität des Aluminium- und Calciumnitrates nie ganz gleichmäßig zu erzielen ist [12].

Diagramm 1



Im Hinblick auf die Meßgenauigkeit ist zu empfehlen, im allgemeinen die Messungen unter Verwendung des Filters L_3 (blau) und der Vergleichshelligkeit 3 vorzunehmen. Nur bei dauernder Bestimmung kleinster Chlorkonzentrationen ($< 25\ \gamma$) schaltet man zweckmäßig die Vergleichshelligkeit 2 ein.

[12] Es empfiehlt sich daher, vom Nitratgemisch stets ein größeres Quantum, etwa 5 l anzusetzen.

Arbeitsvorschrift zur Herstellung des Silberchloridsoles.

In ein 50-ccm-Meßkölbchen werden 25 ccm eines „Nitratgemisches“ [13] einpipettiert, das man kurz vorher durch ein hartes Faltenfilter („Delta“-Faltenfilter Nr. 311 3/4) filtriert hat. Zu dieser Nitratlösung läßt man aus einer Pipette mit möglichst feiner Öffnung 5 ccm der Chloridlösung zulaufen [14], wobei das Kölbchen tüchtig umzuschwenken ist. Das Kölbchen wird mit dest. Wasser zur Marke aufgefüllt, und nach ½ Stunde kann man mit der Messung der Trübung beginnen, die innerhalb von 3 Stunden beendet sein muß.

Die Errechnung des Chlorgehaltes aus dem gefundenen Trübungswert wird weiter unten an einem Beispiel erläutert (S. 127).

Wir versuchten nun weiter, ob der von uns eingeschlagene Weg auch für die Bestimmung des Chlorgehaltes in Pflanzensubstanzen verwendbar ist. Dazu mußte zuerst die organische Substanz zerstört werden, um das Chlor bestimmen zu können.

Es schien nicht ratsam, die Zerstörung der organischen Substanz mit sauren oxydierenden Aufschlußmitteln wie rauchender Salpetersäure, Bichromat-Schwefelsäure und dgl. vorzunehmen. Das Chlor wird hierbei zum Teil aus der Aufschlußflüssigkeit ausgetrieben und müßte dann durch eine Destillationsapparatur einer Absorptionsflüssigkeit zugeführt werden. Bei derartig geringen Chlormengen sind Fehlermöglichkeiten gar nicht auszuschließen. Ein Aufschluß mit alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung oder mit alkalischer Permanganatlösung nach H. Stamm [15] führte auch nicht zu befriedigenden Resultaten; im ersten Falle werden die organischen Verbindungen anscheinend nicht vollständig zersetzt,

[13] Zusammensetzung des Nitratgemisches:

in 5 l

2 Äqu.	$NaNO_3$	= 170 g	$NaNO_3$
½ „	$Ca(NO_3)_2$	= 59 g	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$
½ „	$Al(NO_3)_3$	= 63 g	$Al(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$
1/10 „	$AgNO_3$	= 17 g	$AgNO_3$

[14] Die Chloridlösung muß vorher mit Natronlauge, bezw. Salpetersäure neutralisiert, darauf auf je 10 ccm mit 0,5 ccm 10%iger Schwefelsäure versetzt sein (Begründung w. u.).

[15] Ein neues Verfahren für Titrationen mit alkalischer Permanganatlösung (Angew. Chemie **47**, 791 [1934]).

im zweiten wird durch den entstehenden Niederschlag von Bariummanganat zu viel Chlor adsorbiert.

Richtigere Resultate erhält man dagegen, wenn man die für makrochemische Chlorbestimmungen in biologischen Substanzen gebräuchliche alkalische Veraschung [16] anwendet. Jedoch treten hier beim Glühen viel leichter Chlorverluste auf, wie die mikrochemische Bestimmung des Chlorgehaltes eines Wiesenheus (Tab. 5) zeigt, dessen makrochemische Untersuchung einen Chlorgehalt von 1,31% ergeben hatte.

Tabelle 5.

Veraschungszeit in Stunden	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0
Gefunden % Cl	0,51	1,32	1,13	0,99	0,88

Die in Tab. 5 eingetragenen Werte wurden nach einer im elektrischen Ofen mit Oberhitze vorgenommene Veraschung (Temperatur 600—700° C) erhalten. Nach einer Veraschungszeit von 0,5 Stunden, nach der die Aufschlußschmelze noch völlig schwarz war, zeigt die Chlorbestimmung ein Maximum. Nach längerer Veraschungszeit, wobei die Aufschlußschmelze immer heller wurde, wurde der Chlorbefund immer geringer. Nach diesem Verfahren ließ sich also nicht arbeiten.

Befriedigende Werte erhielten wir nach Übertragung eines von Fr. E. Beamish [17] ausgearbeiteten Verfahrens zur Bestimmung organisch gebundener Halogene auf unser Mikroverfahren (vgl. Tab. 7).

Nach den von uns durchgeführten Versuchsreihen können wir zur Bestimmung kleinster Chlormengen in pflanzlichen Substanzen folgendes Verfahren empfehlen:

Von der zu untersuchenden feingepulverten Substanz werden 25 mg [18] in einem kleinen Nickeltiegel abgewogen. Hierzu gibt man

[16] E. König, Die Untersuchung landwirtschaftlich wichtiger Stoffe. 5. Aufl., Bd. I, S. 318.

[17] Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6, 352 (1934). Ref. C. 1935, I, 935.

[18] Der Chlorgehalt dieser Menge kann 10 bis 250 γ Cl betragen. Sind andere Chlorwerte zu erwarten, so ist die Einwaage dementsprechend zu variieren.

einige Körnchen Laktose (5—10 mg) und eine abgewogene Menge von 50 mg Natriumsuperoxyd. Nachdem man die drei Substanzen mit einem Glasstab gründlich miteinander verrieben hat, setzt man den Tiegel 45 Sekunden [19] in die heißeste Stelle einer Bunsenflamme. Nach dem Erkalten spült man die Schmelze durch dreimaliges Waschen mit je 2 ccm heißen dest. Wassers unter Zuhilfenahme eines kleinen Gummiwischers quantitativ in ein Reagensglas über, das man bei genau 10 ccm mit einer Marke versehen hat. Nach Zugabe eines Tropfens Bromthymolblau neutralisiert man die Lösung mit 5%ig. Salpetersäure und nach Zusatz von 0,5 ccm 10%ig. Schwefelsäure stellt man die Gläser 1 Stunde in ein Wasserbad von 70—80° C und schüttelt während dieser Zeit öfters gründlich durch. Diese Operation hat den Zweck, die bei der Veraschung entstandenen Cyanide, die ja mit Silbernitrat ebenfalls eine Ausfällung geben, zu beseitigen. Bei genauem Einhalten der Vorschrift gelingt auch ihre Beseitigung, ohne daß dabei gleichzeitig Chlorverluste auftreten. Die Gläser werden nach dem Erkalten mit dest. Wasser zur Marke aufgefüllt, und von den noch vorhandenen Kohleteilchen wird durch ein gehärtetes Rundfilter (Schleicher & Schüll, Nr. 589) von etwa 7 cm Durchmesser in ein zweites Reagensglas filtriert. Um einem etwaigen Chlorgehalt der verwendeten Reagenzien Rechnung zu tragen, werden in ein Reagensglas 50 mg Natriumsuperoxyd eingewogen, einige Körnchen Laktose zugesetzt, in etwa 5 ccm dest. Wasser aufgelöst und 1—2 Min. gekocht. Diese Lösung wird dann ebenfalls mit Salpetersäure neutralisiert, mit 0,5 ccm Schwefelsäure angesäuert und zu 10 ccm aufgefüllt. Daß bei diesen Operationen in peinlich sauberen Gläsern und in Räumen ohne HCl-Dunst gearbeitet werden muß, ist selbstverständlich.

In den so gewonnenen Lösungen wird nach der früher angegebenen Vorschrift die Chlorbestimmung im Nephelometer vorgenommen.

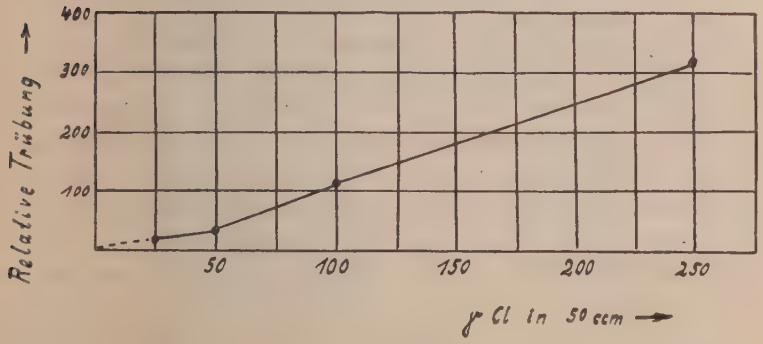
Um aus den gefundenen Trübungswerten der zu untersuchenden Lösungen den Chlorgehalt zu ermitteln, werden sie mit den Trübungswerten von Natriumchlorid-Standardlösungen verglichen. Es genügt, wenn man dazu die relative Trübung von 25, 50, 100 und

[19] Diese Zeit wurde ohne Nachprüfung von Beamish übernommen.

200 γ Cl unter den gleichen Versuchsbedingungen, d. h. gleiche Temperatur, gleiches Nitratgemisch, Anwesenheit von 0,5 ccm 10%ig. Schwefelsäure in 10 ccm Chloridlösung, bestimmt. Sowohl bei denVersuchslösungen als auch bei den Standardlösungen ist der Trübungswert der entsprechenden Blindprobe in Abzug zu bringen.

Die Berechnung sei an einem Beispiel erläutert: Von einer Zukkerrohrprobe wurden 25 mg in fein gepulverter Form mit Natriumsuperoxyd aufgeschlossen, die Schmelze nach der oben angegebenen

Diagramm 2



Vorschrift zu 10 ccm aufgefüllt, und davon 5 ccm = 12,5 mg Substanz zur Ausfällung benutzt. Im Stufenphotometer wurde der Trübungswert zu 59 bestimmt, die relative Trübung der Blindprobe betrug 17. Unter Berücksichtigung des Blindwertes beträgt also die relative Trübung der Versuchslösung

$$59 - 17 = 42.$$

Unter sonst gleichen Bedingungen wurde die relative Trübung von Cl-Standardlösungen bestimmt. Nach Abzug eines Blindwertes von 15 erhielten wir für (s. Tabelle 6)

Trägt man diese Werte in ein Koordinatensystem (Diagramm 2) ein, so findet man, daß dem Trübungswert 42 unserer Versuchslösung 57 γ Cl der Standardlösung entsprechen. Diese 57 γ Cl sind in 12,5 mg Substanz enthalten, in 100 mg also 456 γ Cl; das Analysenergebnis lautet demnach: 0,46% Cl.

Tabelle 6.

γ Cl	25	50	100	250
Rel. Trüb.	14	30	110	318

Wir untersuchten nach unserem Verfahren verschiedene Pflanzensubstanzen, und ein Vergleich der danach erhaltenen Werte mit den makrochemisch gefundenen zeigte befriedigende Übereinstimmung (s. Tabelle 7).

Tabelle 7.

Substanz	% Cl makrochem.	% Cl nephelom.
Heu	1,13	1,16 1,20
Kartoffelkraut	0,62	0,61 0,61
Lupinen	0,10	0,09 0,07
Roggen (Korn)	0,20	0,24 0,22
Rüben	1,40	1,36 1,34
Zuckerrohr	0,45	0,46 0,47

Zerlegbare Zentrifugenröhrchen für gravimetrische Bestimmungen.

Von

Stephan D. Elek.

Aus dem physiologisch-chemischen Institut der Universität in Budapest.

(Eingelangt am 27. September 1935.)

Um das bequeme Zentrifugieren von in Flüssigkeiten suspendierten Niederschlägen für quantitative Bestimmungen auszuwerten, hat A. Friedrich[1] ein Zentrifugenröhrchen mit abnehmbarer Kappe konstruiert, durch dessen Verwendung die in der Kappe gesammelten Niederschläge einer Wägung auf der Mikrowaage, bzw. einer weiteren Verarbeitung zugänglich gemacht werden können. Zur sicheren Festhaltung der Kappe an das eigentliche, konisch verjüngte Zentrifugierröhrchen hat Friedrich eine Verkittung mit König'schem Glaskitt empfohlen, der vor dem Auseinandernehmen von Kappe und Rohr durch Eintauchen in warmes Wasser erweicht und von der Kappe durch Abwischen mit einem in Benzol getränkten Lappen entfernt werden kann.

Im Hinblick auf die Bearbeitung kleiner Niederschlagsmengen stellt die Entfernung des Glaskittes eine Fehlerquelle dar und wir haben uns deshalb bemüht, eine geeignete Art der Verbindung der beiden Rohrteile zu schaffen. Wir verwenden eine aus Metall angefertigte Schraube, deren Schraubenspindel den oberen Teil des Zentrifugenrohres und deren Mutterschraube den unteren als Wägegläschen dienenden Teil hält. Das Einschrauben dieser Schraube hält das Wägegläschen mit dem mit ihr zugeschliffenen oberen Teil verläßlich und doch ablösbar zusammen und es bleiben nach dem Abmontieren weder auf dem oberen noch auf dem unteren Teil des Zentrifugenrohres Metallbestandteile. Dies ist wegen der Reinigung wichtig und ermöglicht auch ein unmittelbares Einsetzen der als Wägegläschen dienenden Kappe in einen Thermo-

[1] Mikrochemie. Pregl-Festschrift 1929, S. 103.

staten oder Exsikkator. Die Schraubenspindel ist ein aus Kupfer oder Aluminium erzeugter Reifen, dessen äußere Fläche mit Gewinden versehen ist, auf dessen inneren Fläche jedoch eine kreisrunde Latte läuft, welche in die am oberen Teil des Zentrifugenrohres ober dem Schliff befindliche ebenfalls kreisrunde Dücke hineinpaßt. Diese Dücke verhindert mit der sich in ihr einlegenden Latte das Abrutschen des Reifens vom Glasrohr. Ein Ankleben

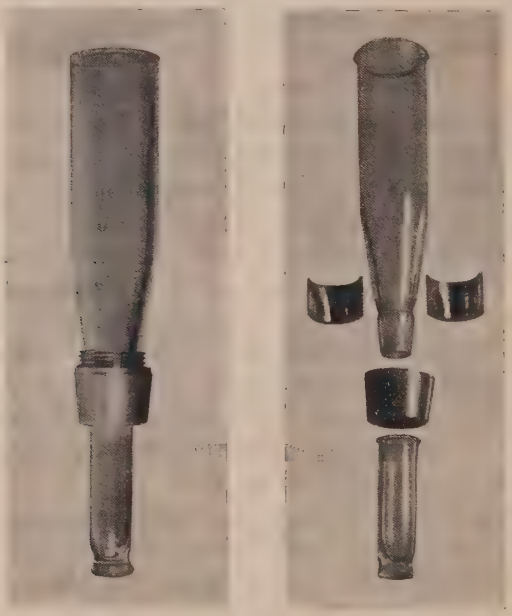


Abb. 1.

des Reifens an den oberen Teil des Zentrifugenrohres ist nicht statthaft, weil unter der Einwirkung der Zentrifugalkraft nach längerer Zeit ein Ablösen unvermeidbar ist. Der Reifen ist in seiner Länge durchschnitten und werden dessen zwei Teile durch die darauf geschraubte Mutterschraube zusammengehalten, der seinem Wesen nach ebenfalls ein Metallzylinder ist, aber seine Schraubengewinde an der inneren Fläche hat. Der untere Teil dieses Metallzylinders verengt sich und der obere Rand des Wägegläschens paßt fest hinein, er ist hievon nur durch einen Gummiring getrennt,

welcher die durch das übermäßige Anziehen der Schraube entstehende Gefahr des Brechens verringert. Nach dem Zusammenpassen der zugeschliffenen Teile des Zentrifugenrohres, setzen wir die zwei Teile des Reifens von außen, der Dücke entsprechend, zusammen und ziehen den als Mutterschraube dienenden Zylinder durch das untere Wägegläschen darauf und schrauben solange nach aufwärts, bis wir auf Widerstand stoßen. Auf diese Art hält die Mutterschraube das Wägegläschen mit dem Zentrifugenrohr unter Vermittlung der Schraubenspindel zusammen, welch letztere jedoch auf den oberen Teil des Zentrifugenrohres ebenfalls durch die Mutterschraube gedrückt wird.

Ist das Zentrifugieren beendet, so wird der als Wägegläschen dienende untere Teil nach Lockern der Schraube abgenommen und kann nach Trocknung bis zur Gewichtskonstanz unmittelbar gewogen werden.

Die Abbildung stellt ein im Gebrauche befindliches kleines Zentrifugenröhrchen dar. Es können auch größere Zentrifugenrohre mit rundem Boden in gleicher Weise hergestellt werden, wenn das Rohr oben mit einem Wulst versehen wird, damit während des Zentrifugierens der Druck den unteren Teil nicht belaste.

Diese Arbeit wurde unter Leitung des Herrn Doz. Z. Aszódi ausgeführt.

Beiträge zur qualitativen Mikroanalyse.

Von

F. Feigl und R. Uzel.

Chem. Laboratorium der Volkshochschule Wien, XVI.

(Eingelangt am 5. November 1935.)

I. Die analytische Verwertung von komplexen Kupfer(3)salzen der Tellur- und Perjodsäure.

B. Brauner und B. Kužma [1] haben festgestellt, daß bei Erwärmung von alkalischen Kupfersalzlösungen mit Alkalitellurat bei Gegenwart bestimmter Oxydationsmittel (z. B. Alkalipersulfat) eine dunkelrotbraune Färbung eintritt; es gelang ihnen aus solchen Lösungen Verbindungen zu isolieren (z. B. $Cu_2O_3 . 3\,TeO_2\,2\,K_2O . 13\,H_2O$), in denen Kupfer in dreiwertiger Form einen Bestandteil eines komplexen Anions bildet. Später hat M. Vrtiš [2] gefunden, daß auch Perjodsäure in gleicher Weise wie Tellursäure sich verhält, und die Dreiwertigkeit des Kupfers in der farbigen Verbindung neuerlich durch Titration erwiesen. Die Komplexverbindungen des dreiwertigen Kupfers mit Telluraten und Perjodaten sind so intensiv gefärbt, daß auch verdünnte Lösungen an einer Gelbfärbung zu erkennen sind. Dieser Umstand gestattet, wie im nachfolgenden gezeigt wird, die Erkennung kleiner Kupfermengen sowie kleiner Mengen von Tellursäure und Perjodsäure.

a) Nachweis von Kupfer.

Für den Nachweis von Kupfer in Lösungen, die außer Kupfer keine anderen Metallionen enthalten, hat sich folgende Arbeitsweise bewährt:

Ausführung: Ein Tropfen der zu prüfenden Lösung wird in einen Mikroporzellantiegel gebracht und nacheinander ein Trop-

[1] B. **40**, 3362 (1907).

[2] Rec. des travaux chim. des Pays-Bas **45**, 429 (1925).

fen einer 0,1%ig. Lösung von Tellursäure (bzw. Alkalitellurat) oder Perjodsäure (bzw. Perjodat) und ein Tropfen 2 n-Lauge zugesetzt. Dann trägt man eine Spatelspitze Natrium- oder Kaliumpersulfat ein und erwärmt bis zum Kochen. Bei Anwesenheit von Kupfer tritt je nach dessen Menge eine braunrote bis gelbe Färbung auf. Die Anstellung eines Blindversuches ist nur bei sehr kleinen Kupfermengen erforderlich.

Erfassungsgrenze: 0,02 γ Kupfer.
Grenzkonzentration: 1 : 2,500.000.

Bei Gegenwart anderer mit Alkalilauge fällbarer Metallionen empfiehlt es sich, die vorstehend beschriebene Umsetzung in einer Mikroeprouvette durchzuführen und danach zu zentrifugieren. Es läßt sich dann die vom Kupfer(3)salz herrührende Färbung leicht in der über den abgeschleuderten Hydroxyden stehenden Lösung erkennen. Da manche Metalle unter den Versuchsbedingungen teilweise als Perjodate oder Tellurate abgeschieden werden, ist ein großer Überschuß an Tellursäure, bzw. an Perjodsäure zu verwenden.

Bei Anwesenheit von Ammonsalzen gelingt der Kupfernachweis nicht; auch bei Gegenwart von viel Chrom, sowie Mangan kann durch die Bildung von Chromat oder Permanganat die Erkennung des Kupfer(3)salzes verhindert werden. Da größere Mengen von Metallhydroxyden kleine Kupfermengen einschließen und vor der Umsetzung mit Persulfat und den Komplexbildnern schützen können, dürfte deshalb der vorstehende Nachweis vor allem dann zu empfehlen sein, wenn die Anwesenheit anderer Metalle nicht zu berücksichtigen ist.

b) Nachweis von Tellursäure und Perjodsäure.

Bei der Bildung der eingangs erwähnten Kupfer(3)salze haben wir es mit einer spezifischen Wirksamkeit der Tellursäure und Perjodsäure zu tun, die es ermöglicht, diese beiden Säuren mit großer Empfindlichkeit nachzuweisen. Im Hinblick auf die geringe Zahl von einwandfreien Reaktionen auf Tellursäure und Perjodsäure dürften deshalb die nachstehend beschriebenen Nachweise von Interesse sein.

Ausführung: Zu einem Tropfen der zu untersuchenden al-

kalischen Probelösung wird ein Tropfen Kupfersulfat (1 : 50.000), ein Tropfen 2 n-Lauge und zuletzt etwas festes Kalium- oder Natriumpersulfat zugesetzt und aufgekocht. Eine Gelbfärbung zeigt die Anwesenheit von Tellur- oder Perjodsäure an.

Erfassungsgrenze: 0,5 γ Tellur (als H_6TeO_6).
Grenzkonzentration: 1 : 100.000.
Erfassungsgrenze: 2 γ H_5IO_6.
Grenzkonzentration: 1 : 25.000.

Man kann auf die beschriebene Weise Perjodation neben ClO'-, BrO'-, IO'-, ClO_3'-, BrO_3'-, IO_3'-, NO_3'-, ClO_4'-, S_2O_8''-, MoO_4''-, und WO_4''-Ionen ohne weiteres nachweisen. Bei Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd bzw. von Peroxyden tritt die beschriebene Reaktion nicht ein. In diesem Falle ist vor Anstellung des Versuches eine Zersetzung des Peroxyds durch Eindampfen erforderlich. Von anderen Anionen wurden geprüft: SO_4''-, PO_4'''-, BO_3'''-, CO_3''-, F'-, Cl'-, Br'-, I'-Ionen. Wie zu erwarten, beeinträchtigen die angeführten Anionen den Nachweis nicht. Die Anwesenheit reduzierender Anionen kommt bei dem Nachweis von Perjodsäure wohl nicht in Betracht, der Nachweis von Tellursäure wird durch Reduktionsmittel nicht gestört, da zur Oxydation Persulfat zugesetzt wird.

Selensäure beeinträchtigt den Nachweis von Tellursäure nicht wesentlich. Man kann 1 γ Tellur als Tellursäure neben der 500-fachen Menge Selen als Selensäure nachweisen. Hingegen hindert Selenigesäure bzw. Selenit den Nachweis, und es ist dann vor Durchführung der Reaktion auf Tellursäure eine Oxydation mit überschüssigem Brom in saurer Lösung und nachfolgendes Alkalisieren erforderlich.

Man kann außer nach der vorstehend beschriebenen Arbeitsweise Tellursäure und Perjodsäure auch daran erkennen, daß die genannten Säuren imstande sind, eine katalytische Wirkung des Kupfers aufzuheben, die einem von F. Feigl und E. Fränkel [3] empfohlenen Mangannachweis zugrunde liegt.

K. M. Filimanowitsch [4] hat festgestellt, daß die Umsetzung zwischen Mn^{++}- und BrO'-Ion in alkalischer Lösung, die normalerweise zu MnO_2 führt, bis zum Permanganat verläuft, wenn gleich-

[3] B. **65**, 539 (1932).
[4] Ref. Zeit. f. anal. Chem. **86**, 234 (1931).

zeitig geringe Mengen Kupfersalz zugegen sind. Diese katalytische Wirkung ist so empfindlich, daß dadurch nach FILIMANOWITSCH noch 0,2 γ Kupfer im 1 ccm nachweisbar sind. FEIGL und FRÄNKEL (l. cit.) haben diese Kupfersalzenkatalyse zum empfindlichen Nachweis von Mangan (durch Bildung von Permanganat) verwendet, und darauf hingewiesen, daß die katalytische Wirkung des Kupfers möglicherweise auf einer Beschleunigung der Zerfallreaktion $NaOBr \rightarrow NaBr + O$ beruhen könne. Später hat F. FEIGL[5] die Bildung und die Wirksamkeit höherer Kupferoxyde in Erwägung gezogen, weil auch Kobalt- und Nickelsalze (die bekanntlich zur Bildung höherer Oxyde befähigt sind), gleichfalls die Oxydation zu Permanganat katalytisch beschleunigen. Für eine Bildung höherer Kupferoxyde spricht die von uns gemachte Beobachtung, daß der katalytische Effekt von Kupfersalz auf die Bildung von Permanganat ausbleibt, wenn Tellurate oder Perjodate in hinreichender Menge zugegen sind. In diesem Falle wird offenbar das intermediär entstehende Kupfer(3)oxyd in die von BRAUNER-KUŽMA, resp. VRTIŠ beschriebene Kupfer(3)-Komplexverbindungen der Tellur- oder Perjodsäure überführt und dadurch eine Einwirkung des aktiven Sauerstoffs auf Braunstein unter Permanganatbildung verhindert. Da schon geringe Kupfermengen zur Bildung von Permanganat und zur Bindung von wenig Kupfer(3)oxyd auch wenig Tellurat oder Perjodat erforderlich ist, so läßt sich auf die Verhinderung der Kupferkatalyse ein neuer empfindlicher Nachweis von Tellur- oder Perjodsäure gründen.

Ausführung: Zu einem Tropfen der Probelösung wird in einer Mikroeprouvette ein Tropfen der Kupfer-Manganlösung und ein Tropfen Natriumhypobromit zugesetzt. Gleichzeitig wird ein Blindversuch mit den Reagenzien und einem Tropfen Wasser angesetzt. Beide Mikroeprouvetten werden einige Minuten in siedendes Wasser gebracht oder über freier Flamme zum Sieden erhitzt. Bei Anwesenheit von Tellursäure oder Perjodsäure erscheint die Lösung farblos oder schwach gelblich gefärbt, während die Blindprobe eine deutliche Permanganatfärbung aufweist.

[5] Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl. Leipzig 1935, S. 56.

Erfassungsgrenze: 0,2 γ Tellur (als H_6TeO_6).
Grenzkonzentration: 1 : 250.000.
Erfassungsgrenze: 0,5 γ H_5IO_6.
Grenzkonzentration: 1 : 100.000.

Reagenzien: 1. Kupfer-Manganlösung: Zu 100 ccm einer 0,04%ig. Lösung von $MnCl_2 . 4 H_2O$ gibt man einen Tropfen einer 4%ig. Lösung von $CuSO_4 . 5 H_2O$.

2. Natriumhypobromit: Frisch bereitete Lösung von Brom in 2 n-NaOH.

Die vorstehend beschriebene hat gegenüber der zuerst angeführten Ausführungsform nicht nur den Vorteil der größeren Empfindlichkeit, sondern es gelingt dadurch auch 2,5 γ Tellur neben der 20.000-fachen Menge Selen (als Selensäure) nachzuweisen. Falls Selen als Selenit vorliegt, ist eine vorherige Oxydation zu Selenat durch Brom in saurer Lösung erforderlich.

II. Nachweis von Hydroxylamin mit Eisen(2)oxyd.

Bekanntlich wirkt Hydroxylamin in zahlreichen Umsetzungen als starkes Reduktionsmittel und wird als solches vielfach verwendet. Lediglich gegenüber Eisen(2)salzen und Alkali erweist sich Hydroxylamin nach Wyndham R. Dunstan und T. S. Dymond[6] als Oxydationsmittel, indem es sich mit Eisen(2)hydroxyd zu Eisen(3)hydroxyd und Ammoniak umsetzt[7], gemäß

$$2 Fe(OH)_2 + NH_2OH + H_2O = 2 Fe(OH)_3 + NH_3.$$

Die vorstehende Umsetzung ist für das Eisen(2)hydroxyd spezifisch; mit dem gleichfalls autoxydablen Mangan(2)hydroxyd reagiert Hydroxylamin nicht in analoger Weise, sondern es verhindert dessen Autoxydation und ist sogar imstande, Mangandioxydhydrat zu reduzieren. Wir haben zunächst versucht, die Reduktion von MnO_2 für den Nachweis von Hydroxylamin zu verwenden, indem wir auf mit feinverteiltem Braunstein imprägniertem und getrocknetem Papier einen Tropfen einer alkalischen Hydroxylaminlösung auftrugen. Es entsteht dann je nach der Menge Hydroxylamin auf dem lichtbraunen Papier ein weißer Fleck oder

[6] Journ. Chem. Soc. **1887**, 646; vgl. F. Haber, B. **29**, 2444 (1897).

[7] Nach E. Ebler und E. Schott (Journ. f. prakt. Chemie [2] **78**, 289, 1908) entstehen nebenbei noch geringe Mengen von N_2O und N_2.

weißer Kreisring[8]. Man kann auf diese Weise 1 γ Hydroxylamin einwandfrei erkennen, doch ist dieser Nachweis nicht spezifisch, da Hydrazin in gleicher Weise wie Hydroxylamin mit Braunstein reagiert.

Als brauchbar für den Nachweis von kleinen Mengen Hydroxylamin hat sich die bereits erwähnte Umsetzung mit Eisen(2)-salzen und Alkali erwiesen, da kleine Mengen des dabei entstehenden Ammoniaks leicht zu erkennen sind. Voraussetzung für die unmittelbare Anwendbarkeit dieses Verfahrens ist die Abwesenheit von Ammonsalzen und Nitriten, die unter den Versuchsbedingungen gleichfalls Ammoniak liefern. Sofern Nitrite in Frage kommen, läßt sich durch Erwärmen der sauren Probelösung mit Natriumazid gemäß $HNO_2 + HN_3 = H_2O + N_2 + N_2O$ das Nitrit vollständig entfernen und in der nitritfreien Lösung der Nachweis von Hydroxylamin durchführen.

Hydrazin wirkt nur bei der Erwärmung mit Eisen(2)salzen und Alkali unter Ammoniakbildung; in der Kälte war selbst bei Verwendung gesättigter Hydrazinsulfatlösungen nach 15 Minuten kein Ammoniak nachweisbar. Es läßt sich daher Hydroxylamin auch neben Hydrazin erkennen, wenn man die Umsetzung bei Zimmertemperatur vornimmt.

Zum Nachweis des bei der Reduktion von Hydroxylamin entstehenden Ammoniaks verwenden wir ein in dieser Zeitschrift beschriebenes Verfahren[9], das darauf beruht, die Umsetzung $Mn^{\cdot\cdot} + 2\,Ag^{\cdot} + 4\,OH' = MnO_2 + 2\,Ag + 2\,H_2O$ in einem leicht zugänglichen Apparat auszuführen. Die Bildung des schwarzen Reaktionsproduktes (Braunstein und metallisches Silber) ermöglicht dann die Erkennung von Spuren Ammoniak.

[8] Ein mit feinverteiltem Braunstein imprägniertes Papier läßt sich herstellen, wenn man quantitative Filter in eine alkalische Lösung von Kaliumpermanganat einige Minuten einlegt und dann trocknet; es wird durch die Zellulose des Papiers das Permanganat reduziert und der so gebildete Braunstein lagert sich dann in gleichmäßiger Verteilung in die Poren des Papieres ein. Durch die feine Verteilung ist der Braunstein sehr reaktionsfähig, und setzt sich mit Hydroxylamin nahezu augenblicklich, mit Hydrazin nach wenigen Minuten um. In der Eprouvette aggregierter Braunstein ist weitaus weniger reaktionsfähig, was offenbar mit dem verschiedenen Verteilungsgrad zusammenhängt. (Vgl. hiezu F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl. Leipzig 1935, S. 128.)

[9] F. Feigl, Mikrochemie **13**, 134 (1933).

Ausführung: In die Hülse des Gasentwickelungsapparates wird ein Tropfen der sauren Probelösung, hierauf einige Kriställchen Ferrosulfat und zuletzt ein Tropfen 2 n-Lauge eingetragen. Auf den Knopf des Verschlusses wird ein Tropfen der Mangan-Silberlösung aufgebracht, die Glashülse verschlossen und bei Zimmertemperatur 10 Minuten stehen gelassen. Bei Anwesenheit von Hydroxylamin wird der auf dem Glasknopf befindliche Tropfen der Reagenslösung schwarz gefärbt, bei Anwesenheit von wenig Hydroxylamin empfiehlt es sich, den Tropfen auf ein Stück Filterpapier abzustreifen, wodurch kleine Mengen des gebildeten schwarzen Reaktionsproduktes sichtbar gemacht werden.

Erfassungsgrenze: 0,1 γ Hydroxylamin.
Grenzkonzentration: 1 : 500.000.

Die Empfindlichkeit des Nachweises kann noch gesteigert werden (auf die Erfassungsgrenze 0,05 γ Hydroxylamin), wenn man den auf dem quantitativen Filtrierpapier abgestreiften Tropfen mit Benzidinacetatlösung antüpfelt; es werden dann Spuren von gebildetem Braunstein blau angefärbt.

Die vorstehend beschriebene Methode gestattet 0,5 γ Hydroxylamin neben der 3000fachen Menge Hydrazin zu erkennen.

III. Nachweis von Kobalt durch Pentacyano-piperidin-ferroat.

Nach W. Manchot[10] entstehen durch Einwirkung von bestimmten Aminen (Am) auf Nitroprussidnatrium lösliche Natriumsalze eines Pentacyanoaminferroats von der allgemeinen Formel $Na_3[Fe(CN)_5Am]$. Die Pyridinverbindung liefert, wie Manchot gleichfalls festgestellt hat, mit Kobaltsalzen in saurer Lösung einen grünen Niederschlag. Nach unseren Versuchen lassen sich mit zahlreichen primären, sekundären und tertiären aliphatischen Aminen Alkalipentacyanoaminferroate darstellen, die durchwegs grüne Kobaltsalze liefern[11].

Die Bildung von grünen Kobaltsalzen aus den Komponenten gelingt schon mit kleinen Kobaltmengen, was einen empfindlichen Kobaltnachweis gestattet. Als besonders geeignet hat sich das

[10] B. **45**, 2876 (1912), **46**, 3516 (1913).

[11] Über die Darstellung derartiger Verbindungen, sowie über deren Metallsalze soll an anderer Stelle berichtet werden.

Natrium-pentacyano-piperidin-ferroat erwiesen. Eine Lösung dieser Verbindung erhält man bereits, wenn man zu 10 ccm einer 5%igen Natriumnitroprussidlösung 1 ccm Piperidin zugibt und mit Essigsäure ansäuert. Ein solcherart hergestelltes Reagens ist etwa einen Tag haltbar. Zweckmäßiger ist es daher, nach der unten angeführten Vorschrift das feste Natrium-pentacyano-piperidin-ferroat herzustellen. Dasselbe besitzt nach unseren Analysen die Formel $Na_3[Fe(CN)_5C_5H_{11}N] . 6\,H_2O$. Das Reagens ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Die Lösung des reinen Salzes liefert bei Umsetzung mit Kobaltsalzen einen grasgrünen, schleimigen Niederschlag, der getrocknet ein Pulver darstellt, das wie Chrom(3)oxyd aussieht. Das gereinigte Kobaltsalz wurde analysiert und nach den Analysendaten die Formel $CoNa[Fe(CN)_5C_5H_{11}N]$ sichergestellt.

Eine grüne Fällung mit Natrium-pentacyano-piperidin-ferroat ist für Kobalt spezifisch. Sind neben Kobalt noch andere Metalle zugegen, die mit dem Reagens Niederschläge liefern, so sind besondere Versuchsbedingungen einzuhalten.

Nachweis von Kobalt in reinen Lösungen:

Ausführung: Auf Tüpfelpapier (Schleicher-Schüll Nr. 601) werden nacheinander ein Tropfen der 1%igen Reagenslösung und ein Tropfen der neutralen oder schwach sauren Probelösung aufgetragen. Bei Anwesenheit von Kobalt erscheint auf dem Papier je nach dessen Menge ein grasgrüner Fleck oder Ring, der mit Wasser nicht ausgewaschen werden kann.

Erfassungsgrenze: 0,05 γ Kobalt.
Grenzkonzentration: 1 : 1,000.000.

Herstellung von Natrium-pentacyano-piperidin-ferroat.

3 g Nitroprussidnatrium und 1,5 g Natriumacetat werden in 15 ccm Wasser gelöst, 30 ccm Methylalkohol und hierauf 2 ccm Piperidin zugesetzt. Nach kurzer Erwärmung auf dem Wasserbade läßt man im verschlossenen Gefäß 1 Stunde stehen. Es scheiden sich braune Nadeln ab, die abfiltriert werden. Das Rohprodukt wird in wenig Wasser gelöst, mit Tierkohle geschüttelt, filtriert

und das Filtrat mit viel Äthylalkohol versetzt. Hiebei fällt die reine Verbindung in fast weißen Nadeln aus, die am Filter gesammelt und mit Alkohol und Äther gewaschen werden.

Falls man eine Vorratslösung bereiten will, löst man 0,1 g der Verbindung in 10 ccm Wasser, gibt zu dieser Lösung 2—3 Tropfen Piperidin und säuert mit verdünnter Essigsäure eben an. Eine so hergestellte Lösung ist etwa eine Woche haltbar.

Nachweis von Kobalt neben Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe.

Merkurisalze geben mit dem Reagens eine weiße Fällung, die den Nachweis von wenig Kobalt beeinträchtigt. Man kann nun durch Zusatz von Alkalisulfit komplexes Merkurisulfition erzeugen, das mit dem Reagens sich nicht mehr umsetzt und auf die folgende Weise 0,5 γ Kobalt neben der 500fachen Menge Quecksilber erkennen:

Zu einem Tropfen der Probelösung (Mikrotiegel oder Vertiefung der Tüpfelplatte) wird eine kleine Menge von festem Natriumsulfit zugesetzt und die Lösung auf das mit dem Kobaltreagens getränkte Papier aufgetragen. Eine solcherart entstehende Grünfärbung beweist die Anwesenheit von Kobalt.

Kupfer(2)salze liefern auf dem Reagenspapier eine Violettfärbung und verhindern dadurch die Erkennung kleiner Kobaltmengen. Man kann diese Beeinträchtigung aufheben, wenn man zu Kupfer(1)salz reduziert und folgendermaßen verfährt:

Zu einem Tropfen der Probelösung (im Tiegel oder auf der Tüpfelplatte) gibt man festes Kaliumjodid und etwas festes Natriumsulfit. Wenn die Jodfarbe verschwunden ist, bringt man das Gemisch auf mit Kobaltreagens getränktes Papier, wonach dann die grüne Farbe der Kobaltverbindung erscheint. Bei kleinen Mengen von Kobaltsalz kann durch Kupfer(1)jodid die Grünfärbung verdeckt sein; in diesem Falle genügt ein Abspülen mit Wasser, um das Kupfer(1)jodid zu entfernen und das auf dem Papier fixierte Kobaltsalz deutlich zu machen. Auf diese Weise können 0,5 γ Kobalt neben der 500fachen Menge Kupfer erkannt werden.

Von anderen Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe ist noch

die Anwesenheit von Silber, Blei und Wismut zu beachten, die mit dem Reagens weiße Niederschläge liefern. Silber kann als Chlorid, Blei als Sulfat und Wismut als Phosphat in saurer Lösung abgeschieden werden. Cadmium behindert den Nachweis nicht, es können noch 0,5 γ Kobalt neben der 200fachen Menge Cadmium erkannt werden.

Nachweis von Kobalt neben Metallen der Schwefelammongruppe.

Nickel wird mit dem Kobaltreagens als grünlichweißer Niederschlag gefällt, was die Erkennung von Kobalt neben Nickel erschwert. Immerhin läßt sich noch 1 γ Kobalt neben der 250fachen Menge Nickel erkennen, wenn man folgendermaßen verfährt:

Ein Tropfen der Probelösung wird auf der Tüpfelplatte mit festem Natriumacetat und festem Dimethylglyoxim verrührt, und der entstandene Brei auf Tüpfelpapier aufgebracht. Nachdem sich die Flüssigkeit eingesaugt hat, tüpfelt man die feuchte Stelle rings um das abgeschiedene rote Nickeldimethylglyoxim mit der Lösung des Kobaltreagens an, wonach bei Anwesenheit von Kobalt ein grüner Ring entsteht.

Eisen(3)salze liefern mit dem Kobaltreagens eine blaue Lösung, aus der sich nach längerem Stehen ein blauer Niederschlag abscheidet. Um Kobalt neben Eisen nachzuweisen, kann man das Eisen in Phosphat überführen, das im Gegensatz zum Kobaltphosphat nicht mit Natrium-pentacyano-piperidin-ferroat reagiert. Man kann 1 γ Kobalt neben der 1000fachen Menge Eisen nachweisen, wenn man wie folgt verfährt:

Zu einem Tropfen der Probelösung gibt man festes sekundäres Natriumphosphat und bringt den Brei auf das mit Kobaltreagens getränkte Papier. Ist Kobalt anwesend, so entsteht rings um den aufgetragenen Brei ein grüner Ring.

Ist neben Eisen noch Nickel zugegen, so muß außer Phosphat noch festes Dimethylglyoxim zugesetzt werden. Auf diese Weise ist es möglich, 1 γ Kobalt neben der 100fachen Nickel- und der 500fachen Eisenmenge zu erkennen.

Chrom(3)salze reagieren mit dem Kobaltreagens nicht, können aber in konzentrierter Lösung durch ihre Eigenfarbe eine sichere

Erkennung der grünen Kobaltverbindung beeinträchtigen. Da das Kobaltsalz auf dem Papier festhaftet, so genügt es, nach Zusatz des Kobaltreagens den Tüpfelfleck mit Wasser auszuwaschen, wonach dann die grüne Farbe der Kobaltverbindung erscheint.

Neben Mangan kann Kobalt ohne weiteres nachgewiesen werden. Es läßt sich 1 γ Kobalt neben der 500fachen Menge Mangan erkennen.

Zinksalze bilden mit Natrium-pentacyano-piperidin-ferroat einen weißen Niederschlag, was die unmittelbare Erkennung des Kobalts erschwert. Es empfiehlt sich daher, falls es sich um den Nachweis von kleinen Kobaltmengen handelt, das Zink als Zinkat zu entfernen, was auf folgende Weise geschehen kann: Ein Tropfen der Probelösung wird auf der Tüpfelplatte mit so viel 2 n-Kalilauge verrührt, bis die Hauptmenge des zunächst gebildeten Niederschlages in Lösung gegangen ist und dann die Flüssigkeit auf Filtrierpapier gebracht. Dadurch bleibt das unveränderte Kobalthydroxyd im Zentrum des Tüpfelfleckes haften, während die Zinkatlösung durch die Kapillaren des Papieres abgesaugt wird. Tüpfelt man nun mit einer angesäuerten Reagenslösung an, so erscheint an den Stellen, an denen sich auch nur geringe Mengen Kobalthydroxyd befanden, grüne Flecke. Auf diese Weise lassen sich in einem Tropfen einer Lösung 1 γ Kobalt neben der 1000fachen Menge Zink nachweisen. Das gleiche Verfahren kann auch zum Nachweis von Kobalt neben Aluminium angewendet werden.

Uran beeinträchtigt in einem Verhältnis 200 U : 1 Co den Kobaltnachweis nicht. Bei größeren Uranmengen empfiehlt es sich, die Hauptmenge als Natrium-Uranyl-Acetat abzuscheiden und erst dann den Kobaltnachweis anzuschließen. Zu diesem Zwecke vermischt man auf der Tüpfelplatte einen Tropfen der mit Essigsäure angesäuerten Probelösung mit festem Natriumacetat und bringt dann den entstandenen Brei auf das Reagenspapier. Durch eine hiebei entstehende Grünfärbung kann man noch 1 γ Kobalt neben der 1000fachen Menge Uran erkennen.

Erdalkali- und Alkalimetalle beeinträchtigen den Kobaltnachweis nicht, hingegen setzen Ammonsalze die Empfindlichkeit herab.

In einer 1 : 50.000 verdünnten Kobaltlösung, die noch Metalle der Schwefelammongruppe im Verhältnis Fe : Ni : Mn : Zn : Co =

200 : 20 : 20 : 60 : 1 enthielt, wurde Kobalt folgendermaßen nachgewiesen: Die Lösung wurde mit überschüssiger Lauge erwärmt, zentrifugiert, der Niederschlag durch verd. Salzsäure (unter Zusatz von schwefliger Säure) gelöst, mit Lauge neutralisiert, festes Dimethylglyoxim und Dinatriumphosphat zugesetzt, der Brei auf Filtrierpapier gebracht und mit der Reagenslösung angetüpfelt. Die Bildung des grünen Kobaltsalzes war auch in diesem Falle außerordentlich deutlich.

Zur Mikrobestimmung von Chlor.

Von

I. M. Korenman,

Aus dem Institut für analytische Chemie der Universität Odessa.

(Eingelangt am 11. November 1935.)

Zum Nachweis von aktivem Chlor in Wasser hat L. W. Winkler[1] die Entfärbung von Methylrot verwendet (Empfindlichkeit 0,02 mg/L) und auf die Möglichkeit hingewiesen, Chlorlösungen mit Methylrot zu titrieren. Zu diesem Zwecke wird von L. W. Winkler eine Lösung von 0,1 g Methylrot (Kahlbaum-Präparat) in 1000 ccm empfohlen, von der 1 ccm genau 0,05 mg Chlor entspricht. Die Einwaage Methylrot (0,100 g) wird in 10 ccm 1 n-Alkali gelöst und mit Wasser bis auf 1 L verdünnt. Mit dieser Lösung titriert man 100 ccm des zu untersuchenden, mit HCl angesäuerten Wassers, bis zum Auftreten einer bleibenden Rotfärbung.

Bei der Verwendung von nach obiger Vorschrift bereiteten Methylrotlösungen aus Präparaten verschiedener Herkunft konnte ich feststellen, daß deren Wirkungswert gegenüber jodometrisch gestellter Chlorlösungen wechselnde Beträge aufwies. Bei drei Präparaten wurde für je 1 ccm Methylrotlösung 0,0530, 0,0554 und 0,0570 mg Chlor gefunden.

Nach diesen Befunden muß der Methylrottiter zunächst mit Chlorlösungen von bekannter Konzentration eingestellt werden, ehe das Winkler'sche Verfahren für die Bestimmung von Chlor verwendet wird.

Steht eine mit Chlor gestellte Methylrotlösung zur Verfügung, so kann man aktives Chlor im Wasser mit befriedigender Genauigkeit bestimmen. In den Versuchen, deren Ergebnisse in der nachstehenden Tabelle enthalten sind, wurde zur Titration 5 oder 50 ccm wässriger, mit Salzsäure angesäuerter Chlorlösungen ver-

[1] Pharm. Zentralhalle **74**, 194 (1933).

wendet. Solange in der Lösung noch freies Chlor vorhanden ist, verschwindet die Rotfärbung rasch. Methylrotüberschuß ruft bleibende Rotfärbung hervor. Die letzten Tropfen Methylrot entfärben sich langsam. Es hat demnach als Ende der Titration die 5 Minuten lang nicht verschwindende Rosafärbung zu gelten. Durch einen Blindversuch wurde die Menge Methylrot bestimmt, die erforderlich ist, um im gleichen Volumen Wasser eine Rosafärbung hervorzurufen und der betreffende Betrag berücksichtigt.

Probe-Volum ccm	Chlor gefunden mg		Differenz mg
	mikrojodometrisch	mit Methylrot	
5	0,1494	0,1470	0,0024
5	0,0598	0,0567	0,0031
5	0,0574	0,0573	0,0001
5	0,0431	0,0388	0,0043
5	0,0287	0,0255	0,0032
50	0,1760	0,1647	0,0113
50	0,1173	0,1097	0,0075
50	0,0586	0,0555	0,0031

Das Verfahren läßt sich auch zur Bestimmung von aktivem Chlor in chloriertem Leitungswasser verwenden, wie die nachstehende Tabelle zeigt.

Wasser-Probe No.	Aktives Chlor gefunden mg/L	
	jodometrisch	mit Methylrot
1	5,67	5,25
2	4,53	4,38
3	1,60	1,37

Als Nachteil der Verwendung von Methylrot ist die oben erwähnte Verzögerung der Entfärbung gegen Ende der Titration zu verzeichnen.

Zur Bestimmung von kleinen Chlormengen kann man auch Methylorange, dessen Lösungen durch verschiedene Oxydationsmittel entfärbt werden, mit gutem Erfolg verwenden. Als emp-

fehlenswert erwies sich die Verwendung einer etwa 0,001 molaren wässerigen Methylorangelösung (ca. 0,33 g im Liter). Der Titer der Lösung wird mit Chlor gestellt. 2—3 ccm Lösung von Chlor, dessen Gehalt mikrojodometrisch ermittelt ist, werden schwach mit HCl angesäuert und mit Methylorangelösung titriert. Bei Anwesenheit von Chlor verschwindet die Rotfärbung im sauren Medium rasch, durch einen überschüssigen Tropfen wird die zu titrierende Flüssigkeit rosa. Im Gegensatz zu Methylrot geht die Entfärbung von Methylorange selbst gegen Ende der Titrierung schnell vor sich. Die Titration dauert jeweils nicht länger als 1—2 Minuten. Es sei darauf hingewiesen, daß auch hier Lösungen von gleicher Konzentration, jedoch von verschiedenen Methylorangepräpraten verschiedenen Chlormengen entsprachen.

Mit gestellter Methylorangelösung läßt sich Chlor in Lösungen und im Leitungswasser rasch und genau bestimmen, wie nachstehende Tabelle zeigt.

Chlorbestimmung in Chlorwasser.

Chlor gefunden mg		Differenz	
mikrojodometrisch	mit Methylorange	mg	%
0,1502	0,1516	0,0014	0,93
0,1464	0,1466	0,0002	0,14
0,1136	0,1124	0,0008	0,70
0,1098	0,1133	0,0035	3,19
0,0732	0,0724	0,0008	1,09
0,0375	0,0374	0,0001	0,27

Chlorbestimmung in chloriertem Leitungswasser.

Chlorgehalt mg/L		Differenz	
jodometrisch	mit Methylorange	mg	%
7,930	7,620	0,310	3,91
2,214	2,189	0,025	1,13
2,209	2,216	0,007	0,31
0,831	0,837	0,006	0,72

Sammelreferat.

Cadmium.

Von

Kurt Heller und Fritz Machek.

Chemisches Laboratorium der Deutschen Universität in Prag.

(Eingelangt am 24. Oktober 1935.)

Über die bis zum Jahre 1926 veröffentlichten Methoden für den Nachweis und die Bestimmung von Cadmium wurde in den Büchern von F. Emich[1] und den Referaten von A. Benedetti-Pichler[2] berichtet.

Qualitativer Teil.

Nach W. Späth[3] gelingt der spektrographische[4] Nachweis von 10^{-10} g Cadmium. A. Russanow[5] kann 10^{-6} g Cadmium, in 10 ccm gelöst, erkennen. S. Pina de Rubies und M. A. Bargues[6] bestimmen die im Bogenspektrum noch erkennbare Konzentration des Cadmiums in 50 mg einer Mischung, welche aus Natriumchlorid oder anderen Alkalisalzen besteht; als Grenzkonzentration kann 0,0001% Cd (2288 Å) gelten. Die Nachweisbarkeit des Cadmiums in Silber ist nach G. Baiersdorf[7] stark

[1] Mikrochem. Praktikum 1931 und Lehrbuch der Mikrochemie 1926, J. F. Bergmann, München.

[2] Mikrochemie **4**, 38 (1926), ferner „Fortschritte der Mikrochemie" 227 (1927), Herausgeb. G. Klein und R. Strebinger Verl. Deuticke, Wien.

[3] Monatshefte f. Chemie, **61**, 107 (1932).

[4] Literatur über spektrographische Verfahren s. G. Scheibe „Chemische Spektralanalyse" in „Phys. Methoden d. anal. Chemie I" (1933), Herausgeb. W. Boettger, Akad. Verlagsges., Leipzig, ferner F. Pavelka und H. Molterer, Sammelreferat: „Spektralanalyse", Mikrochemie **17**, 47 (1935).

[5] Mineral. Rohstoffe (russ.) **6**, 1027, (1931) durch C. **1932** II, 2691.

[6] Ztschr. anorg. Chem. **215**, 205 (1933).

[7] S. B. Akad. Wiss. Wien Abt. II a **143**, 19 (1934). C. **1934** II. 2867.

von der Art der Anregung abhängig: Anwendung des Funkens ist ungünstig. Die Linien des Cadmiums, welche zu seiner Erkennung neben Wismut dienen, hat G. SCHEIBE[8] zusammengestellt. In Blei lassen sich noch 0,002%[9], in Zinn 0,01% Cd[10] nachweisen. D. M. SMITH[11] gibt als Grenze der Nachweisbarkeit in Zink 0,001%, W. GERLACH[12] 0,0008% Cd an. M. VAN DE PUTTE[13] erreicht mittels der Methode der letzten Linien nur 0,045%. H. M. FOX und H. RAMAGE[14] stellten zum ersten Male in tierischen Geweben Cadmium spektrographisch fest.

A. SCHLEICHER[15] fällt Cadmium elektrolytisch und kann es dann neben der zehnfachen Menge einer ganzen Reihe von Schwermetallen spektrographisch nachweisen. Mikrochemische Erfassungsgrenzen erreicht sein Verfahren erst bei Änderung der Arbeitsweise[16]. In einer weiteren Veröffentlichung[17] wird gezeigt, daß 0,1 γ Cd neben der etwa 10.000fachen Menge von Silber, Arsen, Antimon, Zinn, Kupfer, Quecksilber, Blei, Wismut oder Molybdän, bezw. von einer Mischung der genannten Metalle spektrographisch sicher nachweisbar sind. Sehr beachtenswert ist der chemische Trennungsgang von 31 Elementen. Einzelheiten dieser interessanten Arbeiten sind im Original einzusehen.

H. J. BRENNEIS[18] kann noch 0,01 γ Cadmium nach Abscheidung an der BRENNEIS-Elektrode als Sulfid erkennen. Über den Nachweis des Cadmiums nach der elektrographischen Methode[19] siehe die Untersuchungen von E. ARNOLD[20]. Mit Hilfe

[8] L. c. S. 62.

[9] G. SCHEIBE, l. c. S. 59.

[10] G. SCHEIBE, l. c. S. 61.

[11] Trans. FARADAY Soc. **26**, 101 (1930) durch C. **1930**, II. 590.

[12] Angew. Chemie **46**, 557 (1933).

[13] Chim. et Ind. **17**, 388, durch C. **1927**, II, 2088.

[14] Nature **126**, 682 (1930) durch C. **1931**, I, 1137.

[15] Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39**, 2 (1933), s. a. Angew Chemie **45**, 244 (1932).

[16] A. SCHLEICHER, Ztschr. analyt. Chem. **101**, 241 (1935).

[17] A. SCHLEICHER und N. BRECHT-BERGEN, Ztschr. analyt. Chem. **101**, 321 (1935).

[18] Mikrochemie **9**, 392 (1931).

[19] Siehe das Sammelreferat von R. JIRKOVSKY, Mikrochemie **15**, 332 (1934) und H. FRITZ, Mikrochemie **19**, 6 (1935).

[20] Chem. listy, **27**, 73 (1933).

der polarographischen Methode von J. HEYROVSKY[21] gelingt K. SUCHY[22] der Nachweis von etwa 1 γ Cadmium in 2 ccm Lösung. Nach den Erfahrungen der Verfasser[23] geben etwa 0,1 γ Cadmium in 0,1 ccm noch gut erkennbare Stufen. Auch der Nachweis neben der etwa 100fachen Menge von Kupfer, Wismut oder Blei, wie ihn K. SUCHY[22] angibt, gelingt bei Anwesenheit von 1 γ Cadmium in 0,1 ccm Lösung (s. a. im quantitativen Teil).

Eine mikrochemische qualitative Analyse ohne Sulfide, mit Hilfe der Handzentrifuge ausgeführt, beschreibt E. M. GERSTENZANG[24]. A. BENNEDETTI-PICHLER und W. F. SPIKES[25] können 1 γ Cadmium durch Fällung mit $K_2Hg[CNSe]_4$ unter dem Mikroskop nachweisen. Die Kristalle, welche mit Ammoniummercurirhodanid[26] entstehen, hält R. MONTEQUI[27] nach Abscheiden des Cadmiums und Lösen in Salzsäure für charakteristisch. Auch W. F. WITHMORE und F. SCHNEIDER[28] benützen dieses Reagens und studieren die sich ergebenden Kristallformen bei Anwesenheit anderer Schwermetalle (Cu, Co, Zn). Dieselben Autoren berichten auch über den Ausfall der Oxalatreaktionen[26], wenn Mangan, Zinn oder Blei anwesend sind. Das Mercurirhodanid (s. o.) verwenden R. STREBINGER und H. HOLZER[29] zum Nachweis von Cadmium in Silberlegierungen und H. N. CHASE[30] zum Nachweis in Baumwollstoffen. Statt der von F. EMICH[31] verwendeten, mit Zinksulfid getränkten Gespinstfasern empfiehlt I. M. KORENMAN[32] Bromsilberpapier, welches, nach Entfernung der Silbersalze, mit Zinksulfat und Natriumsulfid behandelt wird. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,08 γ Cd, während

[21] Siehe das Sammelreferat in Mikrochemie **12**, 25 (1932).

[22] Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie, **3**, 354 (1931) und Chem. News **143**, 213 (1931).

[23] K. HELLER, G. KUHLA und F. MACHEK, Mikrochemie **18**, 193 (1935).

[24] J. chem. Education **11**, 369 (1934) durch C. **1934**, II, 2714.

[25] Mikrochemie **15**, 272 (1934).

[26] Siehe F. EMICH, Lehrb. der Mikrochemie l. c. S. 127.

[27] Anales Soc. Espagnola fisica quim. **25**, 52 durch C. **1927** I, 2453.

[28] Ind. Engng. Chem. Analytical Edit. **2**, 173 (1930) und Mikrochemie **8**, 293 (1930).

[29] Mikrochemie **8**, 267 (1930).

[30] Amer. Dyestuff Reporter **22**, 75, durch C. **1933** I, 2337.

[31] Ann. d. Chemie **351**, 426 (1907).

[32] Ztschr. anal. Chemie **97**, 421 (1934).

H. J. Brenneis[18] (s. o.) nach dem Emich'schen Verfahren 0,01 γ Cd erreicht[26]. P. Ray und P. B. Sarkar[33] weisen noch 0,065 γ Cd mit Hilfe von Ammoniumrhodanid und Hydrazin nach. Für salpetersaures Chinolin und Ammonrhodanid — ein von A. Martini[34] angegebenes Reagens, welches in Gegenwart anderer Metalle nicht brauchbar ist[35] — gibt I. M. Korenman[36] eine Erfassungsgrenze von 3 γ Cd an. Mit Chinolin und Natriumchlorid, bezw. Kaliumjodid lassen sich 1 γ Cd bezw. 0,1 γ Cd erfassen[37]. Mit Anilin und Ammonrhodanid[35] geben noch 3 γ Cd unspezifische Kristallformen. I. M. Korenman[38] untersucht ferner die Reaktion von Cadmiumsalzen mit Kaliumjodid und verschiedenen organischen Basen auf ihre analytische Brauchbarkeit; näheres in der Originalarbeit. 0,3 γ Cd weist derselbe Autor[39] mit Hilfe von Kaliumbichromat und Pyridin[26] nach. Auch Kaliumpermanganat und Pyridin[40] werden zum Nachweis von Cadmium (Erf.-Gr. 5 γ) empfohlen. A. Martini[41] hält das von I. M. Kolthoff und H. Hamer[42] angegebene Reagens (Doppelbromid mit Pyridin) für nicht spezifisch genug und verweist auf die von R. Meurice[43] empfohlene Kristallfällung von Cadmiumsalzen mit Brucinacetat und Kaliumbromid. Bei Anwendung von gesättigter Brucinlösung in verd. Schwefelsäure und 5%iger Kaliumbromidlösung erzielt I. M. Korenman[44] eine Erfassungsgrenze von 0,5 γ Cd. A. Martini[41] empfiehlt Cadmiumchininbromid. Die grüngelben Kristalle, welche sich mit ammoniaka-

[33] Emich-Festschrift **1930**, S. 252.

[34] Siehe A. Benedetti-Pichler, „Fortschritte der Mikrochemie" l. c. S. 227.

[35] A. Martini, Mikrochemie **7**, 32 (1929) und I. M. Korenman, Pharm. Zentralhalle **73**, 738 (1932).

[36] Mikrochemie **9**, 225 (1931).

[37] Pharm. Zentralhalle **71**, 769 (1930).

[38] Ztschr. anal. Chemie **99**, 402 (1934).

[39] I. M. Korenman, Pharm. Zentralhalle **74**, 54 (1933).

[40] N. S. Poluektoff und W. A. Nasarenko, Pharm. Zentralhalle **75**, 424 (1934).

[41] Anales Asoc. Quim. **15**, 52, durch C. **1927** II, 611, s. a. A. Martini, Mikrochemie **6**, 1 (1928).

[42] Mikrochemie **2**, 92 (1924).

[43] Ann. Chim. analyt. Appl. (2), 8, 130, ref. Mikrochemie **7**, 143 (1929).

[44] Pharm. Zentralhalle **70**, 693 (1929), ref. Mikrochemie 8, 227 (1930).

lischer Pikrinsäurelösung bilden, sind nach I. M. KORENMAN[45] noch bei Anwesenheit von 1 γ Cd erkennbar. Mittels festem Urotropin[46] gelingt der Nachweis von 3 γ Cd. Etwa die gleiche Empfindlichkeit erreicht I. M. KORENMAN[47] bei Verwendung von 10%iger Urotropinlösung allein oder auch im Gemisch mit Ammonrhodanid bezw. Kaliumbromid; die Mischung dieser Urotropinlösung mit Kaliumjodid gibt die empfindlichste (1 γ Cd) Kristallfällung. Nach M. ERVARD[48] gibt die Verbindung $[J\,C_3H_5(CH_2)_6]Cd\,J_2$ (aus Allyljodid, Urotropin und Cadmiumsalzen) sehr charakteristische Kristalle; die Empfindlichkeit dürfte einige Zehntel Gamma betragen. Nach L. C. HUND und R. W. EVANS[49] ist diese Reaktion für Cadmium nicht charakteristisch. L. ROSENTHALER[50] verwendet Jodisan zur Unterscheidung des Cadmiums vom Zink; Erf. gr. 1 γ, Grenzkonz. 1 : 50.000. Schließlich wären noch Untersuchungen von Kristallfällungen zu erwähnen, welche Nitrosophenylhydroxylamin[51] und β-Naphtylamin[52] mit Cadmium geben. Über den Nachweis von 0,1 γ Cd bei einer Verdünnung von 1 : 10.000 unter dem Mikroskop mittels Nitrophenylarsinsäure (s. später) berichten F. PAVELKA und E. KOLMER[53].

Von R. BIEWEND[54] wurde ein sehr einfaches trockenes Verfahren zum Nachweis des Cadmiums angegeben, welches W. GEILMANN[55] in Erinnerung bringt und wohl zur empfindlichsten

[45] Pharm. Zentralhalle **72**, 226 (1931) und Journ. chem. Ind. (russ.) 8, 276 (1931) durch Mikrochemie **11**, 473 (1932).

[46] I. M. KORENMAN, Pharm. Zentralhalle **70**, 1 u. 71 (1929), s. a. H. J. COLE, Gmelins Hdb. 8. Aufl., **33**, 60 durch F. EMICH, Lehrb. d. Mikrochemie l. c. S. 127.

[47] Pharm. Zentralhalle 70, 709 (1929), ref. Mikrochemie 8, 228 (1930).

[48] Ann. Chim. analyt. appl. (2) **11**, 322 (1929), durch Mikrochemie 8, 210 (1930).

[49] Ind. Engng. Chem. Anal. Edit. **5**, 16 (1933), durch Ztschr. anal. Chemie **98**, 290 (1934).

[50] Mikrochemie **13**, 83 (1933).

[51] A. MARTINI, Anales Asoc. Quim. Argentina **16**, 117 (1928), durch C. **1929**, I 2087.

[52] E. B. DETWILER und M. L. WILLARD, Mikrochemie **12**, 262 (1932).

[53] Mikrochemie **8**, 277 (1930).

[54] Berg- u. Hüttenmännische Ztg. **61**, 401 (1902).

[55] Ztschr. anorg. Chemie **155**, 195 (1926) s. a. Glastechn. Berichte **4**, 92, durch C. **1926** II, 1324.

Methode des Cadmiumnachweises ausgebaut hat. Das Verfahren beruht darauf, daß durch Erhitzen von Cadmiumverbindungen im einseitig geschlossenen Rohre mit Reduktionsmitteln, ein Sublimat erhalten wird, welches durch Übersublimieren von etwas Schwefel in Sulfid (in der Hitze roter, in der Kälte gelber Beschlag) übergeführt wird. Durch Ausziehen des beschickten Glührohres zu einer 2—3 mm weiten Kapillare und derartiges Erhitzen der Probe, daß sich etwa entstehendes Sublimat in der Kapillare befindet, erreicht man mikrochemische Erfassungsgrenzen. Für Oxyde und Karbonate hat sich natürlicher reiner Eisenspat als bestes Reduktionsmittel bewährt. Bei Vermischen von 0,1 g mit 0,1 g der Probe bezeichnet W. Geilmann[55] 0,0025% (= 2,5 γ) Cadmium in Zinkkarbonat als Nachweisgrenze. Die von R. Biewendt[54] angegebene äußerste Empfindlichkeit von 0,00025% Cd wird nur dann erreicht, wenn höchstens die 20fache Menge Zinkoxyd anwesend ist; nach unseren Versuchen ist der Nachweis auch unter diesen Bedingungen zumindest unsicher. Zum Nachweis in Sulfiden empfiehlt W. Geilmann[55] ausgeglühte Holzkohle als bestes Reduktionsmittel. Bei Mischung von 0,05 g einiger Splitter mit 0,1 g Zinksulfid ist noch die Anwesenheit von 2,5 γ Cd erkennbar; der stets entstehende Zinkbeschlag macht oft ein Umsublimieren notwendig. Empfindlich gestört wird diese Reaktion durch Anwesenheit größerer Mengen von Arsen in der Probe. Für den Nachweis von Spuren Cadmium löst W. Geilmann[55] 5—10 g des Zinksalzes und erzeugt eine geringe Fällung von Zinksulfid, welche das gesamte Cadmium mitreißt[56]; der Niederschlag wird isoliert und wie angegeben geprüft. Für den Nachweis in Gläsern[55] und auch Silikaten wird als bestes Reduktions- und Aufschlußmittel Alkalioxalat empfohlen; 0,1 g, mit der gleichen Menge der gepulverten Probe vermischt und geglüht, gestatten den Nachweis von 0,2 γ Cd. In 2 mg Glas können noch 0,1% Cadmium bestimmt werden. Auch in Metallen und Legierungen (0,1 g bis 0,5 g) bewährte sich dieses ausgezeichnete Verfahren. Seine Anwendung empfiehlt auch C. J. van Nieuwenburg[57] im Verlauf einer systematischen qualitativen Analyse; er fällt mit

[56] Siehe F. Mylius und O. Fromm, Z. anorg. Chemie **9**, 144 (1895).
[57] Mikrochemie **9**, 202 (1931).

Natriumkarbonat oder -hydroxyd, trocknet und mischt mit frischer Holzkohle.

Beim Schütteln einer sehr verdünnten, lebhaft grün gefärbten Lösung von Dithizon (Diphenylthiocarbazon) in Tetrachlorkohlenstoff (auch Chloroform oder Schwefelkohlenstoff) mit wässerigen, neutralen Lösungen, welche Cadmium enthalten, tritt nach H. FISCHER[58] eine himbeerrote Färbung auf; neben Leichtmetallen läßt sich diese Reaktion bequem ausführen, Schwermetallionen beeinträchtigen den Nachweis unter Umständen sehr. Durch spezifische Reaktionseinstellung gelang es aber H. FISCHER und G. LEOPOLDI[59] das Dithizon zu einem brauchbaren Cadmiumreagens zu machen. Als Tropfenreaktion im Probierröhrchen (50 mm lang, 5 mm innerer Dmr. mit eingeschliffenem Glasstopfen) lassen sich noch 0,01 γ Cd, nach Schütteln mit einer Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff (2—4 mg in 100 ccm) erkennen. Neben einer Reihe von anderen Schwermetallen, und zwar Zink, Blei, Arsen, Antimon, Zinn, Wismut oder Eisen, gelingt der Nachweis von etwa 10^{-7} bis 10^{-8} g Cd, wenn man aus alkalischen, tartrathaltigen Lösungen ausschüttelt. Zum Nachweis neben Zink wird das Ausschütteln mit 5—6 ccm Lösung im Schüttelzylinder ausgeführt. Bei Anwesenheit von 10^{-3} bis 10^{-4} Gew.% Cd in einem der genannten Metalle, ist der Nachweis möglich. Neben Silber oder Quecksilber läßt sich Cadmium aus alkalischer Lösung, welcher Hydroxylaminchlorid zugesetzt ist, ausschütteln. Auch Verfahren zum Nachweis von (10^{-2}%) Cadmium in Nickel, Kobalt oder Gold werden angegeben und ihre Nachteile erwähnt. Einzelheiten sind in der Originalarbeit[59] einzusehen. Durch extraktive Anreicherung gelingt es, 2 γ Cadmium neben etwa 3 g Blei nachzuweisen. Bei Anwesenheit von Kupfer sind alle diese Reaktionen zum Nachweis von Cadmium unbrauchbar. H. FISCHER[60] empfiehlt die Entfernung des Kupfers mit Hilfe von unterphosphoriger Säure und kann auf diesem Wege 0,4 γ Cd (Grenzverhältnis 1 : 25.000) nachweisen. Über die Auffindung von Cadmium neben einer ganzen Reihe von Schwermetallen, während eines systematischen Analy-

[58] H. FISCHER, Angew. Chemie **42**, 1025 (1929), s. a. Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonz. **4**, (2), 158 (1926).

[59] Angew. Chemie **46**, 444, 386 (1933).

[60] Angew. Chemie **47**, 687 (1934).

senganges unter Anwendung von Dithizon, s. die Originalarbeit [60]. H. Woelbling und B. Steiger[61] beobachten, daß bei Schwefelwasserstoff-Behandlung von Dithizonverbindungen des Zinks und Cadmiums nur die Cadmiumverbindung unter Bildung des Sulfides zerstört wird. H. Fischer und W. Weyl[62] untersuchten die Absorptionsspektren (Pulfrich-Photometer) des Cadmium-Dithizonkomplexes.

Der von F. Feigl und F. Neuber[63] vorgeschlagene Cadmiumnachweis mittels Diphenylcarbazid[64] (Erf. gr. 4 γ, Grenzkonz. 1 : 12.500) gelingt neben Kupfer (273fache-), Blei (80fache-), Wismut (60fache-) und Quecksilber (30fache Menge) bei Anwesenheit von 8 γ Cd. Über Einzelheiten s. F. Feigl[64]. G. Gutzeit[65] führt die Probe auf Cadmium so durch, daß er einen Tropfen gesättigter, alkoholischer Diphenylcarbazidlösung und Kaliumrhodanid auf Filtrierpapier tropft, dann einen Tropfen Probe zugibt und über Ammoniak entwickelt.

Die metallkomplexbildende Eigenschaft des o-Oxychinolins verwertet R. Berg[66] zum Nachweis des Cadmiums. In 5 ccm einer natriumacetathaltigen Lösung lassen sich noch 12 γ Cd nachweisen (s. a. im quantitativen Teil). Mikrochemische Erfassungsgrenzen werden bei Fällung als Cadmiumjodwasserstoffsaures Naphtochinolin[67] erreicht, welches weiße, in verd. Schwefel- oder Salpetersäure schwer, in Salzsäure leicht lösliche Kristalle gibt. Noch 9,4 γ Cd, in 1 ccm 0,1 n-Schwefelsäure gelöst, geben mit 2 ccm 0,1 n-Kaliumjodidlösung und 2 ccm 0,2 n-Naphtochinolinlösung (1%ig an Schwefelsäure) deutliche Reaktion; s. a. im quantitativen Teil. Mit dem β-Aminonaphtalid der Thioglykolsäure (Thionalid) er-

[61] Angew. Chemie **46**, 446 (1934).

[62] Wiss. Veröff. d. Siemenskonz. **14**, (2), 41 (1935).

[63] Ztschr. anal. Chem. **62**, 378 (1923).

[64] Siehe F. Feigl, „Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen", II. Aufl. S. 176 (1935), Akad. Verlagsges.

[65] Helv. chim. acta **12**, 713, 829 (1929), Ref. Mikrochemie **7**, 392 (1929).

[66] Journ. f. prakt. Chemie (2), 115, 181 (1927) und besonders Z. anal. Chemie **71**, 321 (1927).

[67] R. Berg und O. Wurm, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **60**, 1664 (1927).

reichen R. Berg und W. Roebling[68] eine Erfassungsgrenze von 0,4 γ Cd (Grenzkonzentration $1 : 2{,}5 \cdot 10^6$) in natriumalkalischer tartrathaltiger Lösung; 5 ccm enthielten 0,5 ccm überschüssiger 2 n-Natronlauge, 1 Tropfen einer kalt gesätt. Ammontartratlösung und 4 bis 5 Tropfen einer 5%igen alkoholischen Thionalidlösung. Kupfer, Silber, Gold, Quecksilber, Thallium, Mangan, Eisen (II) stören, ebenso Oxydationsmittel, welche entfernt werden müssen. Ein Überschuß von Tartrat setzt die Empfindlichkeit der Reaktion herab. F. Pavelka und E. Kolmer[53] untersuchten eine Anzahl substituierter Arsinsäuren auf ihre Eignung zum Cadmiumnachweis und fanden in einer Nitrophenylarsinsäure ein für Cadmium spezifisches Reagens. Bei Ausführung der Reaktion in 10%iger essigsaurer Lösung, unter Verwendung des Emich'schen Spitzröhrchens, ergab sich eine Grenzkonzentration von 1 : 200.000. 5 γ Cadmium lassen sich neben der 1000fachen Menge von Zink, Blei oder Quecksilber und der 100fachen Menge Wismut nachweisen. Silber, Kupfer, Kobalt, Nickel, Mangan, Eisen, Chrom, Barium, Strontium, Calcium und Magnesium reagieren in essigsaurer Lösung nicht. Über die Erkennung der gelblichen Kristalle s. oben. P. Krumholz und O. Kruh[69] beschreiben einen Nachweis von Cadmium als Selenid im Reagenzglas. Sie können noch 5 γ Cadmium (Grenzkonz. 1 : 400.000) bei gleichzeitiger Anwesenheit der 250.000fachen Menge Kupfer, der 2000fachen Menge Zink und der je 1000fachen Menge Nickel und Kobalt nachweisen, wenn in kaliumcyanid- und stark ammonsalzhaltiger Lösung nach Zusatz des Reagenzes mit Äther ausgeschüttelt wird; an der Grenzfläche erscheint ein rotbraunes Häutchen von Cadmiumselenid. Die Reagenzlösung (1%ig an Natriumselenid) muß durch Zusatz von Kaliumcyanid farblos gemacht werden und ist nur einige Tage haltbar.

Von K. Heller und P. Krumholz[70] wurde ein Reagens angegeben, welches wohl irrtümlich (s. u.) für Dinitrodiphenylcarbazid gehalten wurde. Die Empfindlichkeitsangaben wurden

[68] Ber. d. deutsch. chem. Ges. **68**, 403 (1935) und Angew. Chemie 48, 431 (1935).

[69] Mikrochemie **17**, 210 (1935).

[70] Mikrochemie **7**, 217 (1929).

von P. Krumholz[71] und F. Machek[72] überprüft. Benützt man das nach Erhitzen von p-Nitrophenylhydrazin und Harnstoff erhaltene Rohprodukt, so ist die Verwendung einer 0,1%igen alkoholischen Lösung zu empfehlen; das gereinigte Reagens (s. u.) wird am besten in 0,01%iger alkoholischer Lösung angewandt. Der Nachweis ist besonders dann anwendbar, wenn im Analysengang die Ionen der zweiten Gruppe mit Ammoniak behandelt und die nach Zentrifugieren verbleibende Lösung untersucht wird. Je ein Tropfen Probelösung, 10%iger Natronlauge und 10%iger Kaliumcyanidlösung werden in der Vertiefung einer Tüpfelplatte aus Porzellan gemischt, dann nach Zusatz von einem Tropfen Reagens 2 bis 3 Tropfen 40%iger Formaldehydlösung zugefügt und das Ganze verrührt. Bei Anwesenheit von Cadmium schlägt die rote Färbung der alkalischen Lösung in blaugrün (Niederschlag) um. Es ist notwendig, mit einem Blindversuch, dessen Färbung von rot nach violett umschlägt, zu vergleichen. 1 γ Cd (Grenzkonz. 1 : 50.000) läßt sich so sicher nachweisen und 2 γ Cd sind bei Anwesenheit der 1000fachen Menge Zink oder Aluminium (Überschuß von Natriumhydroxyd) und der etwa 120fachen Menge Kupfer (bei Anwesenheit von Ammonsalzen) zu erkennen *.

Nach W. Boettger[74] ist die Erfassungsgrenze für Cadmium als Sulfid aus cyanidhaltiger, ammoniakalischer Lösung 14 γ, und zwar bei einem Gesamtvolumen von 10 ccm. L. T. Fairhall und

---

[71] Siehe F. Feigl, „Qual. Analyse etc." l. c. S. 177.

[72] Unveröff. Versuche im Chem. Labor. d. deutsch. Univ. Prag.

* Unsere Untersuchungen zur Konstitutionsermittlung des eben erwähnten Cadmiumreagens sind noch nicht abgeschlossen. Das bisher erhaltene reinste Produkt (F 221°, Ausbeute etwa 5 Gew.%), welches auch die intensivste Cadmiumreaktion gibt, hat einen Stickstoffgehalt von 20,85% N, während dem Dinitrodiphenylcarbazid 25,3% N zukommen. Statt eines Gehaltes von 27,7% NO_2 ließen sich in unserem Cadmiumreagens aus Bestimmungen nach H. Limpricht[73] nur 18,8% NO_2 berechnen. Beim Schmelzen von p-Nitrophenylhydrazin (157°) allein, entweicht elementarer Stickstoff in Mengen, ebenso bei der Darstellung des Cadmiumreagens aus der genannten Substanz und Harnstoff, wobei außerdem Ammoniak und geringe Mengen Nitrobenzol entstehen.

[73] Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 35 (1878).

[74] Qual. Analyse anorg. Verbindungen, in Chem. techn. Untersuchungsmethoden von Berl-Lunge, 8. Aufl., Bd. I, S. 146, Verlag J. Springer, siehe auch N. A. Tananaeff, Z. anal. Chemie **98**, 330 (1934).

L. PRODAN[75] können unter dem Quecksilberbogenlicht (s. a. im quantitativen Teil) 20 γ Cd in 50 ccm als Sulfid erkennen. Bei Untersuchung von metallischen Überzügen tüpfelt A. KUTZELNIGG[76] das Cadmium nach Abstreichen auf Porzellan mit Schwefelwasserstoff. Weiters wurden eine ganze Reihe wenig spezifischer Reagenzien vorgeschlagen, bezw. verwendet. Sie seien hier aufgezählt: $[Cd(NH_3)_4].[HgJ_3]_2$[77] (Erfassungsgrenze 5 γ, Grenzkonz. 1 : 200.000), Anthranilsaures Natrium[78] (Erfassungsgrenze 5 γ Cd in 5 ccm), Diaminophenazin[79], Pyridinbromid oder -jodid[65], Thiosinamin[65], Resorcin[80], Ammoniumdithiocarbamat[81, 82], alkohol. Benzidinlösung[82], Alloxan[82], Thioharnstoff[83], 2,7-Diaminofluoren[84] und Resorufin[85].

Quantitativer Teil.

Für die quantitative Ermittlung von Cadmium ist eine Reihe von spektrographischen Verfahren (s. a. im qualitativen Teil) bekanntgegeben worden. Nach der Methode der homologen Linienpaare[86] sind Analysentabellen für die Cadmiumbestimmung in Zinn[86, 87] (etwa 0,01% bis 10% Cd), in Blei und Bleilegierungen (0,25% bis 1% Cd[88], bezw. 0,1% bis 0,5% Cd[89])

---

[75] Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1321 (1931).

[76] Mikrochemie **9**, 363 (1931).

[77] A. TAURINŠ, Z. anal. Chemie **97**, 30 (1934).

[78] H. FUNK und M. DITT, Z. anal. Chemie **91**, 339 (1932).

[79] T. PAVOLINI, Ind. chimica **8**, 692, durch C. **1933** II, 1399.

[80] L. BEY, Bull. Soc. chim. France (4), **47**, 1192 (1930), durch C. **1931** I, 116.

[81] F. G. GERMUTH, Chem. Analyst **18**, Nr. 1, 22 (1929), durch C. **1929** I, 2560.

[82] G. SENSI und S. SEGHEZZO, Annali chim. appl. **19**, 392 (1929), ref. Mikrochemie **8**, 210 (1930).

[83] P. FALCIOLA, Ind. chimica **5**, 724 (1930), durch C. **1930** II, 1737.

[84] J. SCHMIDT und W. HINDERER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **64**, 1793 (1931).

[85] H. EICHLER, Z. anal. Chemie **96**, 22 (1934).

[86] W. GERLACH und E. SCHWEITZER, „Die chemische Emissionsspektralanalyse", Leipzig, 1930 (L. VOSS).

[87] E. SCHWEITZER, Z. anorg. allg. Chemie **164**, 127 (1927).

[88] H. W. BROWNSDON und E. H. S. VAN SOMEREN, I. Inst. Met. **46**, 97 (1931).

[89] D. M. SMITH, I. Inst. Met. **46**, 114 (1931), s. a. W. SEITH und E. HOFER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chemie **40**, 313 (1934).

ausgearbeitet worden. Durch direkten Vergleich von Spektren können 0,1% bis 1% Cd in Blei mit einer Genauigkeit von ± 10% bestimmt werden[89]. Nach der 3-Linien-Methode von G. Scheibe und O. Schnettler[90] lassen sich 0,049% bis 3,30% Cadmium im Blei ermitteln. Über die Bestimmung von Cadmium in Zink berichten W. Gerlach und E. Riedel[91]. Nach D. M. Smith[11] läßt sich Cadmium in Zink (0,001% bis 0,762% Cd) bestimmen, und zwar durch Vergleich mit Linien der Grundsubstanz[86], genauer durch Standardproben. Über die Ermittlung des Cadmiumgehaltes in Zinkoxyd (bis $1{,}5 \cdot 10^{-4}$% Cd) berichtet A. Iwamura[92]. C. C. Nitchie[93] vergleicht spektrographische Aufnahmen von Zinksalzlösungen (bis zu 0,001% Cd). Auch M. Slavin[94] bestimmt Cadmium in Zinksulfatlösungen spektralanalytisch. Über die quantitative Bestimmung von 0,001% bis 10% Cd im Kupfer, siehe die Arbeiten von R. Breckpot[95] und A. Mevis[96]. L. Waldbauer und E. St. Clair Gantz[97] ermitteln spektrographisch die Menge Cadmium, welche bei Fällung von Bariumsulfat in Anwesenheit von Cadmiumsalzen mitgerissen werden. Die mittlere Abweichung bei der Bestimmung von cadmiumhaltigen Lösungen beträgt bei dem von W. R. Brode und I. G. Steed[98] angewandten Verfahren weniger als 5%. Über die Ermittlung von Cadmium auf spektrographischem Wege in Alkalisalzen siehe S. P. de Rubies und M. A. Bargues[6].

Die polarographische Methode von J. Heyrovsky[21] gestattet nach den Untersuchungen von K. Suchy[22] die Bestimmung von Cadmium (10^{-5} Val im Liter) in 2 ccm Lösung neben Kupfer, Wismut oder Blei. Nach unseren Versuchen[23] beträgt die Genauigkeit der Bestimmung in $2 \cdot 10^{-5}$ molaren Cadmiumsalzlösungen

---

[90] Naturw. **18**, 753 (1930) und **19**, 134 (1931).

[91] Metallwirtschaft **12**, 401 (1933), durch C. **1933**, II, 1726.

[92] Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. Serie A, **14**, 327, durch C. **1933** I, 2844.

[93] Ind. Engng. Chem. Analytical Edit. **1**, 1 (1929).

[94] Engng. Min. J. **134**, 509 (1933), durch C. **1934** I, 897.

[95] Naturw. Tijdschr. **16**, 139 (1934), durch C. **1935** I, 598.

[96] R. Breckpot und A. Mevis, Ann. Soc. sci. Bruxelles, Ser. B, **54**, 99 (1934), durch C. **1935** I, 754.

[97] Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. **5**, 311 (1933), durch C. **1933** II, 3599.

[98] Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. **6**, 157 (1934), durch C. **1934** II, 3795.

± 10%; wenn die genannten Schwermetalle oder Zink, Nickel, Kobalt, Mangan und Eisen in nicht zu großem Überschuß (etwa 10fach) anwesend sind, beträgt die Fehlergrenze etwa ± 20%. Eine mikroelektrolytische Cadmiumbestimmung führt Á. Okáč[99] durch. Als Kathodennetz wird das von F. Pregl[100] angegebene verwendet; auch dessen Stativ wird benutzt. Alles andere ist von Á. Okáč[99] erdacht. Die Anode gestattet das Durchleiten von Gasen, bezw. den Zulauf von Flüssigkeiten. Einige Milligramm Cadmium (als Sulfat) werden aus ammoniakalischer Lösung innerhalb 10 Minuten abgeschieden; die Fehler betragen für gewöhnlich 10 bis 20 γ Cd. Einzelheiten sind in den Originalarbeiten einzusehen. Einige Cadmiumbestimmungen, welche von F. Machek im chem. Labor. der deutschen Universität in Prag nach den Vorschriften von Á. Okáč[99] ausgeführt wurden, bestätigen dessen Angaben.

Nach L. Lehrmann[101] ist die Fällung des Cadmiums als Sulfid in 0,3 n-Salzsäure nicht vollständig, wenn Ammoniumchlorid anwesend ist; andere Ammonsalze stören nicht. Mit Hilfe der Quarz-Quecksilberdampflampe gelingt es nach L. T. Fairhall und L. Prodan[75], das Cadmium als Sulfid noch in einer Verdünnung von 1 : 2,500.000 mit einer Genauigkeit von 4% zu bestimmen. Bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff wird Zusatz von Aluminiumchlorid empfohlen, um Kolloidbildung zu verhindern. Nach G. Spacu und J. Dick[102] eignet sich die Fällung Dipyridincadmiumbromid zur gravimetrischen Bestimmung kleiner Mengen Cadmium. Mercaptobenzthiazol-Lösungen fällen das Cadmium aus ammoniakalischen Salzlösungen in Form eines Ammoniakates quantitativ aus; darauf beruht die von G. Spacu und N. Kuraš[103] angegebene Cadmiumbestimmung. Nach R. Berg[66] lassen sich 2 bis 6 mg Cd nach Abscheidung mittels o-Oxychinolin in essigsaurer Lösung (s. a. im qualitativen Teil) bestimmen. Die Titration des Niederschlages kann mittels 0,1 n-Bromat-Bromidlösung durch-

[99] Mikrochemie **12**, 205 (1932) und Z. anal. Chemie **89**, 106 (1932).
[100] Org. Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 185 (1930).
[101] J. chem. Educat. **10**, 50 (1933), durch C. **1933** I, 3220.
[102] Ztschr. anal. Chemie **73**, 283 (1928).
[103] Ztschr. anal. Chemie **102**, 108 (1935).

geführt werden; auch die Trennung des Cadmiums von Kupfer, Quecksilber, Wismut, Antimon, Zinn, Arsen, Eisen oder Aluminium ist möglich. Mittels β-Naphtochinolin (s. a. im qualitativen Teil) erzielen R. Berg und O. Wurm[67] bei Anwesenheit von Jodionen in mineralsaurer Lösung einen schwerlöslichen Niederschlag, der sich zur Bestimmung des Cadmiums sehr gut eignet; Chlorionen erhöhen die Löslichkeit. Die Titration des gebildeten Jodids kann nach der Jodcyanmethode[104] oder der Jod-Acetonmethode mit Jodatlösung[105] vorgenommen werden. Bei Bestimmungen von einigen Milligramm Cadmium (als Sulfat) betrugen die Fehler 1 bis 2%; auch bei Anwesenheit der etwa 100fachen Menge Eisen, Chrom, Aluminium, Kobalt, Nickel, Zink, Mangan und Magnesium als Sulfate sind die Fehler nicht größer. Zinn und Antimon (etwa 10fache Mengen) werden durch Zusatz von Tartrat-, bezw. Oxalationen in Lösung gehalten. Neben der etwa 1000fachen Menge Zink ergaben sich größere Analysenfehler. Quecksilber stört. Blei, Wismut und Kupfer können nach A. Pass und A. M. Ward[106] — welche die Methode von R. Berg und O. Wurm[67] (in Zink und Zinkerzen) überprüfen und recht genaue Resultate erhalten — mittels Eisen praktisch vollkommen gefällt werden, sodaß Cadmium im Filtrat bestimmt werden kann. Als weiteres Fällungsmittel für Cadmium geben A. Pass und A. M. Ward[106] Phenyltrimethylammoniumjodid an; der sich bildende Niederschlag wird ebenfalls titriert. Mit Hilfe von Thionalid[68] (siehe im qualitativen Teil) dürften Mikrobestimmungen von Cadmium nach R. Berg und W. Roebling[107] möglich sein. Titrimetrisch und colorimetrisch lassen sich nach H. Fischer[108] 1 bis 100 γ Cd mit 1% bis 5% Fehler bestimmen, und zwar mit Hilfe von Dithizon (siehe im qualitativen Teil); Beleganalysen für diese Cadmiumbestimmungen wurden bisher noch nicht angegeben. H. Funk und M. Ditt[78] titrieren den mit Anthranilsäure erhaltenen Cadmiumniederschlag mittels 0,1 n-Kaliumbromat-Kaliumbromidlösung;

[104] R. Lang, Z. anorg. allg. Chemie **122**, 332 (1922).
[105] R. Berg, Z. anal. Chemie **69**, 342 (1926).
[106] Analyst **58**, 667 (1933), durch C. **1934** I, 1678.
[107] Ber. d. deutsch. chem. Ges. **68**, 403 (1935).
[108] Angew. Chemie **47**, 403, 690 (1935).

noch einige Zehntel Milligramm Cadmium werden mit Fehlern bis zu 20 γ bestimmt. Die von A. TAURINŠ[77] angegebene Fällungsmethode (siehe im qualitativen Teil) dürfte auch mikrochemisch brauchbar sein (F = 0,08375), vielleicht auch die Fällung mit Allyljodidhexaminlösung [109].

Zur Bestimmung des Cadmiums in organischen Verbindungen destillieren H. TER MEULEN und H. J. RAVENSWAAY[110] das Cadmium (Erhitzen auf 788°, im Quarzrohr) im Wasserstoffstrom heraus. Bei Anwesenheit von Halogenen oder Schwefel ist Zusatz von Calciumcarbonat erforderlich. Arsen, Quecksilber oder Zink stören. L. T. FAIRHALL und L. PRODAN[75] (s. o.) sehen bei der Zerstörung der organischen Substanz (Fleisch) wegen der Flüchtigkeit des Cadmiums von einer Veraschung auf trockenem Wege ab und verwenden Salpetersäure und etwas Schwefelsäure. Nach Zusatz geringer Mengen Kupfersalz (zum Niederreißen des Cadmiums) erfolgt die Fällung mit Schwefelwasserstoff. Das Kupfer wird später durch Zugabe von Kaliumcyanid maskiert und die Bestimmung wie bereits oben beschrieben[111] durchgeführt.

[109] Chem. Age **26**, 459 (1932), durch C. **1932** II, 409.
[110] Rec. Trav. chim. Pays Bas **48**, 198 (1929).
[111] Siehe S. 159.

Neuerungen auf dem Gebiete des mikrochemischen Apparatewesens.[1]

In diesem Abschnitt erscheinen in zwangloser Folge Mitteilungen über Neuerungen und Verbesserungen auf dem Gebiete des mikrochemischen Apparatewesens aus wissenschaftlichen und Industrielaboratorien.

XV. An Apparatus for the Recrystallisation of Small Amounts.

By

B. K. Blount.

The Dyson Perrins Laboratory, University of Oxford.

(Eingelangt am 12. Oktober 1935.)

While inappreciable when working with large amounts, in small scale work mechanical losses become important. The following piece of apparatus (made for me by Messrs. Schott, Jena, and supplied by Messrs. Baird and Tatlock, London) has proved satisfactory in avoiding mechanical loss during the crystallisation of small amounts, and is particularly valuable for repeated crystallisations.

Its construction is shewn in the diagram, drawn approximately half natural size. A small sintered glass filter funnel, of which the lower extremity is cut off short, is provided on its upper edge with two glass loops each of which carries a hook made of platinum wire. These hooks serve to hang the funnel from two holes in the lower end of a condenser. The latter is provided with a ground-on conical flask of about 3 cm. diameter.

The apparatus is used as follows. The filter funnel, not yet attached to the condenser, is furnished in the usual way with a rubber ring and filter tube, and used as a filter on which to collect the substance which is to be recrystallised. The substance is washed, if necessary, and, after wiping the outside to remove any traces of dirt derived from the rubber ring, the filter is hung on the end of the condenser. The conical flask, con-

[1] I—VII vgl. **18**, 92 (1935); VIII—XIV vgl. **18**, 289 (1935).

taining the appropriate solvent is then placed in position. On gentle refluxing the solid dissolves, and the solution drips through into the flask. When extraction is complete, the substance is allowed to crystallise, and collected as before in the filter funnel. This process can be repeated as often as may be necessary; there is no mechanical loss whatever, the only loss being that of substance dissolved in the filtrate.

Fig. 1.

The best porosity for the sintered glass plate in the funnel is G. 2. . G. 1. is too coarse; although it permits of rapid extraction it does not hold back amorphous impurities. G. 3. does not allow the liquid to flow through sufficiently fast under the influence of gravity.

The principle of this apparatus, namely that a filter funnel on which a substance is collected is subsequently used as an extraction thimble, can obviously also be applied in other ways; and the apparatus can be magnified or reduced in size to suit particular requirements.

XVI. Über eine vereinfachte Form der Heizgranate nach Schöbel.[1])

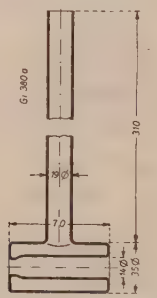
Von

Jenaer Glaswerk Schott & Gen.

(Eingelangt am 11. Dezember 1936.)

Herr Prof. Dr. H. Lieb in Graz brachte in dieser Zeitschrift **14**, 263 (1933/34), einen kurzen Hinweis auf eine ganz aus Jenaer Duranglas bestehende Heizgranate nach dem Vorschlage von Dr. W. Schöbel.

Auf Grund mehrjähriger Versuchsergebnisse an verschiedenen Stellen hat sich gezeigt, daß der teure Normalschliff am Ansatz des Steigrohres überflüssig ist. Die Reinigung des Innenraumes ist auch recht gut möglich, ohne daß man den Schliff löst. Andererseits besteht immer die Gefahr, daß der Schliff nach einiger Zeit durch die siedende Temperierflüssigkeit verharzt und sich dann nicht mehr lösen läßt.



Die Heizgranate nach Schöbel wird daher zweckmäßig mit einem festen, geraden Aufsatzrohr von etwa 19 mm Außendurchmesser und gegebener Höhe herzustellen sein.

[1] Preisliste Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jenaer Glas für Laboratorien, 46712, Blatt 39; die Bestellnummer dieser neuen Form heißt Gi 380 a. Die Arbeit von H. Lieb kann vom Jenaer Glaswerk Schott & Gen. unter Nr. 4945 bestellt werden.

Mitteilungen über Vorträge mikrochemischen Inhaltes etc.

MICROCHEMICAL CLUB, LONDON.

The 4th meeting of the Microchemical Club of Gt. Britain was held at the National Physical Laboratory, Teddington, England on July 13th 1935 by kind invitation of the Director, the Chair being taken at 11 am by Professor C. H. Desch, F. R. S. The following lectures were given.

Prof. H. V. A. Briscoe (Imperial College, London).

"A new micro flotation method for the determination of liquid densities and some applications."

Determinations of the temperature of flotation of a silica float afford a method of accurately comparing the densities of specimens of water differing in heavy water content.

Prof. H. D. Kay (National Institute for Research in Dairying, Shinfield, Nr. Reading).

"A method for determining the efficiency of Pasteurisation of milk and milk products."

Presence of the enzyme phosphatase in samples of Pasteurised milk indicates that Pasteurisation has not been efficiently done. The test is very sensitive and the presence of very small quantities of unheated milk in Pasteurised milk is revealed by it.

Dr. L. J. Harris (Dunn Nutrition Laboratory, Cambridge).

"The titration curve method."

Various classes of ampholytes give characteristic titration curves according to the nature of the titratable groups in the molecule. A micro method of titration in non aqueous solution has been developed. Titration curves have given valuable information on the structures of glutathione, ascorbic acid and vitamin B 1.

After luncheon, through the kindness of the Director of the Laboratory and of members of his staff, various Departments of the Laboratory were inspected.

NEW YORK—NEW JERSEY SECTION OF THE MICROCHEMICAL SOCIETY.

A preliminary meeting of the New York—New Jersey Section of the Microchemical Society was held at Washington Square College, New York University, on May 23.

Dr. A. A. Benedetti-Pichler took charge temporarily and explained the purposes of such a society. He then suggested that officers be elected. Dr. W.

F. WHITMORE, of Brooklyn Polytechnic Institute, was elected Chairman, Dr. J. B. NIEDERL Vice-chairman, and Mr. W. F. SPIKES Secretary-treasurer.

In the absence of Dr. WHITMORE, Dr. NIEDERL took charge of the meeting. Matters pertaining to the adoption of a constitution, dues, and dates of meetings were then discussed, but were referred to the Chairman who was instructed to appoint committees to take care of this business.

The program part of the meeting was given by Dr. PICHLER who showed a motion picture entitled "The Microtechnique of Working on a Slide".

W. F. SPIKES, Secretary.

The first formal meeting of the New York—New Jersey Section of the Microchemical Society was held on October 31, 1935, in the Brown Building of Washington Square College, New York University.

After a brief greeting by the Chairman, Dr. W. F. WHITMORE, committee reports were heard. The chairman of the constitution committee, Mr. FRANK SCHNEIDER, indicated that his committee would have a final report ready for the next meeting. Dr. WILLIAM RIEMAN, chairman of the program committee, reported that his committee had worked out a schedule which included four meetings for the year.

After the business had been transacted, Mr. H. W. ZIELER spoke on "The Microscope". He pointed out that all methods of illumination in microscopic work are grouped under two general headings, illumination by transmitted light and illumination by reflected. In both of these groups it is again possible to create two different types of illumination effects by applying direct or indirect illumination. For transmitted light the direct method is called bright-field; the indirect method which is often applied to colloidal solutions is called darkfield. The direct illumination method for reflected light uses vertical illuminators; the indirect method uses devices with certain trade names such as Ultropak or Epi Condensers.

Indirect illumination which permits determinations of the size of ultra-microscopical particles in colloidal solutions is verified in the special construction of the so-called Slit Ultra Microscope which was briefly described. Investigations in polarized light open up extremely rich fields to the chemical microscopist. By means of a projection microscope the various optical phenomena to be observed under polarized transmitted light were demonstrated. There were shown experiments demonstrating double refraction in anisotropic material, the four positions of extinction and the four diagonal positions of maximum brightness, difference between uniaxial and biaxial crystals, positive and negative double refracting crystals, circular polarization in the direction of the optical axis of quartz, and difference between "right" and "left" quartz.

During the lecture the general geometrical principle of the microscope, and also the physical principle of interference of light waves, was briefly explained.

W. F. SPIKES, Secretary.

The New York—New Jersey Section of the Microchemical Society held its regular meeting on December 12, 1935. After a short business meeting, the

program was turned over to Professor ROBERT CHAMBERS, Washington Square College, New York University. After a brief introductory speech in which he outlined the research now be carried on under his direction, Professor CHAMBERS, assisted by Dr. HOLTER and KOPAC, shoed the members of the group through his laboratories demonstrating the uses of the latest apparatus developed for the study of cellular structure. After the tour of inspection, Professor CHAMBERS exhibited one of his latest moving picture films dealing with the physical nature of protoplasm.

W. F. SPIKES, Secretary.

AUSBILDUNG FÜR MIKROCHEMISCHE ARBEITEN

An nachstehenden Hochschulen besteht unter der Leitung von Professoren, Dozenten und Assistenten die Möglichkeit eines Unterrichtes, bezw. einer Information für mikrochemische Spezialgebiete.

ÖSTERREICH:

GRAZ:

Institut für anorganische und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule (ehemals Institut Hofrat Prof. Dr. F. EMICH).
Prof. Dr. A. DADIEU (*wird später ankündigen*).

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.
Prof. Dr. H. LIEB im Vereine mit den Assistenten Dr. A. SOLTYS, Dr. A. VERDINO und Dr. E. SCHADENDORFF: *Mikrochemisches Praktikum unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen organischen Mikroanalyse nach P r e g l, Tag und Stunde nach Vereinbarung.* Inskription nur mit schriftlicher Zustimmung des Institutsvorstandes.) Lab.-Taxe 40 Schilling. 2—3mal jährlich.

Institut für pharmazeutische Chemie der Universität.
Prof. Dr. A. ZINKE: *Mikrochemische Kurse* (in den Osterferien und im Monat September auch *Ferialkurse*).

Institut für Biochemie und Mikrobiologie.
Prof. Dr. F. FUHRMANN *(wird später ankündigen).*
Privatdozent Dr. J. DONAU *(wird später ankündigen).*

INNSBRUCK:

Pharmakognostisches Institut der Universität.
Prof. Dr. L. KOFLER, Privatdozent Dr. R. FISCHER, Dr. A. KOFLER: *Mikroskopisch-mikrochemische Methoden.*

WIEN:

Institut für medizinische Chemie der Universität.
Privatdozent Dr. A. FRIEDRICH: *Sämtliche Methoden der quantitativen organischen Mikroanalyse.*

Pharmakognostisches Institut der Universität.
Prof. Dr. A. MAYRHOFER: *Mikrochemie der Gifte.*
Dr. L. FUCHS und Dr. O. DAFERT: *Arzneimitteluntersuchung.*

II. Chemisches Universitätsinstitut.
Privatdozent Dr. F. FEIGL: *Anorg. und organische Tüpfelanalyse.*

Analytisches Universitätslaboratorium (Prof. A. Franke). Dr. FRIEDRICH HECHT: *Kurse über anorganische quantitative Mikroanalyse (vorwiegend Gewichtsanalyse, auch von Legierungen und Mineralien):*

a) für Studierende als einmal wöchentlich ganztägiges Praktikum (nur gegen Nachweis der entsprechenden Vorbildung und vorhergehende Anmeldung beim Institutsvorstand);
b) Einführungs- und Fortbildungskurse; Umfang und Bedingungen nach persönlicher Übereinkunft. Anmeldungen wie oben.

Institut für anorganische und chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Privatdozent Dr. techn. Ing. M. NIESSNER: *Mikrochemische Metalluntersuchungen.*

Hochschule für Welthandel.

Privatdozent Dr. E. GRÜNSTEIDL: *Mikromethodik der Warenprüfung einschließlich der Fluoreszenzanalyse und Fluoreszenzmikroskopie* Wien, XIX., Greinergasse 41, II/9.

DEUTSCHES REICH:

LEIPZIG:

Chemisches Laboratorium der Universität.

Prof. Dr. C. WEYGAND und Dr. HENNIG: *Organisch-mikrochemisches Praktikum.* Wöchentlich 4 Stunden. Nichtstudenten können gleichfalls solche Kurse mitnehmen, nach Anmeldung eventuell in einem mehrwöchigen ganztägigen Ferienpraktikum.

SCHWEIZ:

BERN:

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. L. ROSENTHALER: *Mikrochemische Übungen zur pharmazeutischen und gerichtlichen Analyse.* Wöchentlich 2 Stunden.

TSCHECHOSLOWAKEI:

BRNO (BRÜNN):

Analytisches Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität.

Prof. Dr. J. V. DUBSKY und Privatdozent Dr. A. OKÁČ: *Vorlesungen über die Anwendung organischer Reagenzien in der Makro- und Mikro-Analyse; Tüpfelanalyse; Mikroelektro- und Mikrogas-Analyse. Einzelne Methoden der qualitativen und quantitativen anorganischen und organischen Mikroanalyse.*

PRAG:

Chemisches Laboratorium der Universität.

Privatdozent Dr. K. HELLER: *Anorganisches mikrochemisches Praktikum.*
Privatdozent Dr. H. RAUDNITZ: *Organische Mikroanalyse.*

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. Z. STARY: *Biologische und medizinisch-chemische Mikromethoden.*

NEW YORK:

Universität New York, Washington Square College und Graduate School.

Unterricht in der organischen Mikroanalyse:

Einführung der organischen Mikroanalyse an der Universität New York, Washington Square College, New York City: September 1925.

Offizieller Pflichtgegenstand (Graduate Kurs No. 202) für Vorgeschrittene am Washington Square College und Graduate School der Universität New York, New York City: Seit September 1928.

Anzahl der Studenten: etwa 20 jedes Jahr.

Leiter des organisch-mikrochemischen Unterrichtes: Prof. Dr. J. B. NIEDERL, Dr. H. K. ALBER und Assistenten.

Anorganische Mikroanalyse (Undergraduate): Offizieller Kurs Nr. 44 am Washington Square College der New York University. Eine Vorlesungsstunde und 5 Stunden Laboratoriumsübungen pro Woche durch ein Semester. Teilnehmerzahl durchschnittlich 30 Studenten. Unter der Leitung von Assistant Prof. Dr. A. A. BENEDETTI-PICHLER und Assistenten.

Sommerkurs für organische und anorganische Mikroanalyse. Die Kurse finden unter der Leitung von Dr. H. K. ALBER statt.

Fordham-Universität, New York.

Chemisches Institut; Vorstand: Rev. JOSEPH B. MUENZEN, S. J.

Einführung des Unterrichtes in der quantitativen organischen Mikroanalyse (PREGL's Methoden) an der Universität: September 1931.

Der Kurs steht unter der Leitung von Prof. Rev. FRANCIS W. POWER, S. J., umfaßt zwei Nachmittage pro Woche durch das gesamte Studienjahr und wird als Pflichtgegenstand zur Erreichung des „Master's Degree" in organischer und physiologischer Chemie gefordert.

Polytechnic Institute von Brooklyn (N. Y.).

Chemische Mikroskopie. Eine Vorlesungsstunde und 2 Stunden Laboratoriumsübungen pro Woche durch 2 Semester hindurch. Unter der Leitung von Prof. Dr. W. F. WHITMORE und Assistenten.

Sofern analoge Unterrichtmöglichkeit an anderen Orten besteht, ist die Schriftleitung nach diesbezüglicher Verständigung gern bereit, Ankündigungen an gleicher Stelle bekanntzugeben.

BÜCHERSCHAU.

The Application of Absorption Spectra to the Study of Vitamins and Hormones. By R. A. MORTON. 70 Seiten mit 25 Diagrammen und 6 Abbildungen. Preis 10 sh. Adam Hilger Ltd. London.

Während sich früher hauptsächlich Physiker mit der Untersuchung von Absorptionsspektren befaßten, bedienen sich dieser Methode heute bereits viele Chemiker und Biologen im Rahmen ihrer eigenen wissenschaftlichen Arbeiten. Wenn nun R. A. MORTON in dem vorliegenden Buche eine mit Literaturzitaten belegte Übersicht über die Anwendung der Absorptionsspektren auf die Erforschung der Vitamine und Hormone gibt, so bürgt schon der Name des Autors, der ja hier auch aus eigenen Arbeiten schöpfen kann, für eine fachlich richtige Einschätzung der sich aus den Absorptionsspektren ergebenden Möglichkeiten.

MORTON entwirft dabei in instruktiver Weise ein Bild der Forschungsarbeiten, in denen die spektrographische Methode zur Anwendung gelangt ist, und die uns schließlich zu unserer heutigen Kenntnis von den wichtigsten Vitaminen und einigen Hormonen (besonders Sexualhormone) geführt haben. Die Hormone sind allerdings nur sehr kurz behandelt, doch kann dies bei dem verhältnismäßig kleinen Umfang des Buches der Darstellung des Stoffes ebensowenig Abbruch tun, wie der Umstand, daß nicht alle erfolgreichen spektrographischen Arbeiten der Vitamin- und Hormonforschung erwähnt werden.

Das Buch ist in sieben Abschnitte geteilt, entsprechend den Vitaminen-D, -A, -B_1, -B_2, -C, -E und dem — wie erwähnt — sehr kurzen Kapitel „Hormone". Da es sich hier vielfach um die Erforschung chemisch-konstitutiver Zusammenhänge handelt, sind derartige Beziehungen in den Text eingeflochten. Bei der Konstitutionsformel des Vitamin A auf Seite 28 hat sich jedoch ein leicht kenntlicher Fehler eingeschlichen, es fehlt nämlich in der Seitenkette eine = CH-Gruppe. Die beigefügten Diagramme unterstützen in sinnfälliger Weise die Ausführungen des Autors.

MORTON hat durch sein Werk nicht nur der Fa. Hilger einen Dienst erwiesen, er hat es auch verstanden, den tatsächlichen Wert der Absorptionsspektren für die chemische Forschungsarbeit in das richtige Licht zu setzen, und eben deshalb sei das Buch nicht zuletzt allen jenen empfohlen, die dieser Methode noch immer zweifelnd gegenüberstehen. L. FUCHS.

Das 0-Oxychinolin „Oxin". Von Doz. Dr. R. BERG. Mit 4 Abbildungen und 11 Tabellen. Stuttgart, Enke 1935. VIII, 94 S., gr.-8°. — Die chemische Analyse. Bd. 34. Preis geh. RM 8,80, geb. RM 10,20.

Das 1907 von TSCHUGAEFF und BRUNCK als Reagens für die Bestimmung von Nickel eingeführte Diacetyl-dioxim kennzeichnet den Beginn einer analytischen Arbeitsrichtung, die darum bemüht ist, die Umsetzung organischer Ver-

bindungen mit Metallsalzen für analytische Zwecke auszuwerten. In den letzten 15 Jahren sind in steigendem Ausmaße neue Nachweis- und Bestimmungsmethoden mit Hilfe organischer Reagenzien bekannt geworden und manche davon haben sich für die Lösung bestimmter analytischer Aufgaben bestens bewährt. Es ist ein Verdienst W. BÖTTGERS, des nach dem Tode B. M. MARGOSCHES erfolgreich tätigen Herausgebers der Sammlung „Die chemische Analyse", dieser modernen Arbeitsrichtung der analytischen Chemie Rechnung getragen und gerade R. BERG dazu veranlaßt zu haben, die analytischen Arbeitsmethoden mit Hilfe von O-Oxychinolin (Oxin) in einer besonderen Monographie zusammenzufassen. R. BERG sowie F. L. HAHN haben zuerst auf die analytische Verwendbarkeit der genannten Verbindung verwiesen und es ist R. BERG zu verdanken, in der Folge durch zahlreiche wertvolle Arbeiten die vielfältige Anwendungsmöglichkeit des Oxins (und Abkömmlinge dieser Verbindung) zum Nachweis und zur Bestimmung von Metallen dargetan zu haben. Das vorliegende Werk enthält auf ca. 80 Seiten eine übersichtliche und kritische Darstellung sämtlicher Oxinmethoden, die in deutschen und anderssprachigen Fachzeitschriften veröffentlicht worden sind. Das Buch stellt dadurch ein sehr wertvolles und erwünschtes Nachschlagewerk dar, das vielen Fachgenossen dienlich sein wird. Die Monographie gliedert sich in einen allgemeinen Teil (10 Seiten) mit kurzen theoretischen Erläuterungen, durch die der Leser mit der allgemeinen, prinzipiellen Methodik und der vielfältigen Anwendungsmöglichkeit des Oxins sowie seiner Halogenderivate vertraut gemacht wird. Im speziellen Teil wird die Anwendung des Oxins für qualitative Nachweise und quatitative Bestimmungen ausführlich beschrieben. Bisher konnten 24 Metalle mit Hilfe des Oxins bestimmt und zahlreiche wichtige Metalltrennungen durchgeführt werden. Der Einbau von Metallen in Oxychinolate ermöglicht vielfach nicht nur gravimetrische Bestimmungen, sondern der Oxinrest gestattet auch, vermöge seiner phenolischen Natur, maßanalytische und kolorimetrische Bestimmungen und dadurch die Rückberechnung des Metallgehaltes. Sehr vielfältig ist die mikrochemische Auswertung der Oxychinolinmethoden, die BERG ausführlich berücksichtigt und die noch eine vielfältige Anwendungsmöglichkeit für moderne chemische und biochemische Aufgaben erwarten läßt. F. FEIGL.

Wenzels Adreßbuch und Warenverzeichnis der Chemischen Industrie des Deutschen Reiches. XVIII. Ausgabe 1935. Urban & Schwarzenberg, Berlin-Wien. 869 Seiten. Gbd. RM 40.—.

Die 18. Ausgabe des bekannten Adreßbuches tritt uns in sehr veränderter Gestalt entgegen. Sie ist, wie der Verlag im Vorwort angibt, den jetzigen Verhältnissen angepaßt, und die außerordentlich vielen Umstellungen auf dem großen Wirtschaftsgebiet der chemischen Industrie sind berücksichtigt. Das Buch führt eingangs die wirtschaftlichen und wissenschaftlichen chemischen Organisationen an. Weiterhin gliedert es sich in zwei Hauptteile. Der erste enthält die chemischen Fabriken und Laboratorien alphabetisch aufgezählt, ein Ortsregister mit den Firmen und die Agenturen, Großhandlungen, Export- und Importfirmen. Im zweiten Teil findet man ein Verzeichnis chemischer Erzeugnisse und von Rohstoffen für den Bedarf der chemischen Industrie mit den

Bezugsquellen, außerdem einen Anzeiger für Bedarfsartikel der chemischen Industrie. Die Bezeichnungen der chemischen Erzeugnisse und Rohstoffe sind auch in englischer, französischer, spanischer und italienischer Sprache angegeben. Ein umfangreiches, sorgfältig redigiertes Sachverzeichnis erleichtert die Auffindung der gewünschten Adressen. Das Buch empfiehlt sich auch durch seine Vollständigkeit und Zuverlässigkeit. Nur im Anzeiger für Bedarfsartikel der chemischen Industrie würde man da und dort, z. B. bei den Glaswaren, eine größere Vollständigkeit wünschen. R. WASICKY.

E. Mercks Jahresbericht über Neuerungen auf den Gebieten der Pharmakotherapie und Pharmazie. XLVIII. Jahrgang (1934). Darmstadt, Mai 1935.

In jedem Laboratorium, in dem mit Heilmitteln gearbeitet wird, in jedem Krankenhause, in jeder Apotheke, bei vielen Ärzten hat sich MERCKS Jahresbericht als wertvolle Quelle zur raschen Orientierung über die therapeutischen und pharmazeutischen Neuerungen eingebürgert. Auch die in ihm aufgenommenen Originalmitteilungen und Übersichtsreferate werden sehr geschätzt. Der Jahrgang 1934 enthält von Originalmitteilungen: „10 Jahre Cholecystographie" von Dr. W. SCHÖNDUBE, „Die gegenwärtige Bedeutung des Vitamins A für die Klinik" von Prof. Dr. E. SCHNEIDER und an Übersichtsreferaten: „Beitrag zur Geschichte des Cocains", „Die Nierenfunktionsprüfung mit Indigocarmin" und „Die Saponine". Hinsichtlich der Beurteilung kann sich der Referent mit dem Hinweis begnügen, daß der vorliegende Jahrgang sich den früheren würdig anreiht. R. WASICKY.

Taschenbuch der praktischen p_H-Messung für wissenschaftliche Laboratorien und technische Betriebe. Von Dr. W. KORDATZKI, München. 2. Aufl. VIII, 235 Seiten, 68 Abbildungen. Rudolph Müller & Steinicke, München 1935. Preis brosch. RM 6,80, geb. RM 8,—.

Das vorliegende Buch wendet sich — wie sein Titel besagt — in erster Linie an den Praktiker, und soll diesen mit den verschiedenen zur Bestimmung des p_H dienenden Verfahren in theoretischer Hinsicht und vor allem in der experimentellen Anwendung vertraut machen. Daß dieses Ziel sehr befriedigend erreicht wird, ist dem Verfasser zu danken, der auf dem Gebiete der p_H-Messung über eine langjährige Erfahrung verfügt und selbst zahlreiche bewährte Apparate zur p_H-Messung konstruiert hat. Nach einer sachlichen Einleitung über die theoretischen Grundlagen der p_H-Messung und die hiefür verwendeten Meßmethoden wird eingehend über die einzelnen Meßverfahren und die hiezu verwendeten Apparate berichtet; die in der Monographie näher beschriebenen Apparate sind fast ausschließlich Erzeugnisse der Fa. Lautenschläger, München, an deren Konstruktion der Verfasser in einem hohen Ausmaß beteiligt war. Neben den Vorrichtungen zur p_H-Messung werden auch einige Apparate zur elektrometrischen Titration besprochen. Ein breiter Raum ist der Besprechung der technischen Anwendung von p_H-Messungen gewidmet, wodurch die Bedeutung dieser Methode für viele Zweige der angewandten Chemie sowie für die Grenzgebiete der chemischen Wissenschaft, vornehmlich für die Biologie, dargetan wird.

Das Buch wird zweifellos dazu beitragen, die neueren Methoden der p_H-Messung in weitesten Kreisen der Fachkollegen bekannt zu machen und es kann jedem Chemiker, der an den Fortschritten der experimentellen Meßtechnik interessiert ist, wärmstens empfohlen werden. P. KRUMHOLZ.

Neuere maßanalytische Methoden. Von Dr. E. BRENNECKE. Mit einem Vorwort von Prof. Dr. W. BÖTTGER. XI, 211 Seiten, gr. 8°, 15 Abbildungen und 15 Tabellen. Enke, Stuttgart 1935 (= die chemische Analyse, Bd. 33). Preis brosch. RM 18,—, geb. RM 19,80.

Die Methoden der analytischen Chemie haben in den letzten Jahren eine derartige Erweiterung erfahren, daß es nicht mehr möglich ist, innerhalb eines im Umfang beschränkten Lehrbuches alle Arbeitsvorschriften in gleicher Weise zu berücksichtigen. Es ist daher sehr begrüßenswert, daß W. BÖTTGER eine Reihe namhafter Analytiker dazu bewogen hat, im Rahmen einer Monographie, die von ihnen bearbeiteten maßanalytischen Methoden ausführlich zu beschreiben und dadurch eine Reihe von Fortschritten in der Maßanalyse weiteren Kreisen der Fachkollegen zu vermitteln. In dem vorliegenden Buche berichtet zunächst E. BRENNECKE über die Rolle des Titrierfehlers, seine Ermittlung und Beseitigung. Hiezu wird in erster Linie der schon vor längerer Zeit von W. BÖTTGER beschrittene Weg der empirischen Indikatorkorrektur empfohlen, der zumindest für nicht allzu verdünnte Lösungen eine hohe Genauigkeit der Titration verbürgt. Weiter beschreiben N. H. FUHRMAN, R. LANG und E. BRENNECKE die Verwendung neuer Maßflüssigkeiten, und zwar die Lösungen von Ceri(IV)-salzen, Jodaten, Bromaten und Chromo(II)-salzen. Die breitere Verwendung von Ceri- und Chromosalzen (auch von Titanosalzen) war erst nach dem Bekanntwerden neuer Methoden der Endpunktbestimmung — einerseits Potentiometrie, anderseits Redoxindikatoren — möglich. Über letztere berichtet ausführlich E. BRENNECKE. Den Abschluß bildet eine ausgezeichnete Darstellung der Methodik der Adsorptionsindikatoren von R. FAJANS. Durch die Verwendung von Adsorptionsindikatoren wird sowohl das Gebiet der Fällungsanalysen wesentlich erweitert, als auch eine hohe Genauigkeit bei geringen Konzentrationen erreicht, was vor allem für maßanalytische Verfahren in der Mikroanalyse von großer Bedeutung ist.

Das vorliegende Buch ist nicht nur jedem Analytiker als wertvoller Arbeitsbehelf zu empfehlen, es wird sicherlich vielerorts auch eine Anregung für weitere Forschungen auf dem Gebiete der Maßanalyse bieten. F. FEIGL.

Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie. Von Dr. phil., med. und Mag. pharm. LUDWIG KOFLER, o. ö. Professor und Vorstand des Pharmakognostischen Institutes der Universität Innsbruck, und Dr. phil. und med. ADELHEID KOFLER, Innsbruck. Unter Mitarbeit von Dr. phil. und Mag. pharm. ADOLF MAYRHOFER, a. o. Professor für Pharmakognosie der Universität Wien. VI, 134 Seiten, gr. 8°, mit 21 Abbildungen im Text und 12 Tafeln. Preis broschiert RM 9.—, in Leinen gebunden RM 10.80.

Der Fortschritt der Wissenschaft beruht neben anderen Faktoren in besonders starkem Grade auf neuen verläßlichen Methoden. Daher war es ein glück-

licher Gedanke L. KOFLERS, drei der wichtigsten Methoden zum Gegenstande einer Monographie zu machen: die Mikroschmelzpunktbestimmung, die Mikrosublimation und schließlich die kristalloptischen Methoden.

Ich kann mich noch gut der Zeiten erinnern, wo die Makrochemiker mit einer gewissen Mißachtung auf mikrochemische Forschungen herabschauten, und war nicht wenig überrascht, als mir ein hervoragender Chemiker, als ich die Mikrochemie verteidigte und ihr eine bedeutende Zukunft voraussagte, zur Antwort gab: „Warum soll ich mit einem Milligramm arbeiten, wenn mir ein Kilogramm zur Verfügung steht." Seither hat sich allerdings die Situation geändert. PREGL hat mit seiner Mikroelementaranalyse den Nobelpreis erhalten, FR. EMICH hat mit seinen exakten mikrochemischen Untersuchungen bahnbrechend gewirkt und andere bedeutende Forscher haben die Mikrochemie zu einem unentbehrlichen, blühenden Zweig ausgebaut.

Die vorliegende Schrift gibt uns wieder Zeugnis von dem Fortschritt, den einzelne Methoden in letzter Zeit erfahren haben.

I. Mikroschmelzpunktbestimmung. KOFLER, dem wir auf diesem Gebiete viel verdanken, macht uns mit einschlägigen Einrichtungen und Erfahrungen bekannt und zeigt uns die großen Vorteile und die allgemeine und mannigfache Verwendbarkeit dieser Methode. Er geht auf ihre Durchführung bei kristallwasserhaltigen, polymorphen Substanzen ein, schildert ihre Anwendbarkeit in der Makrochemie, bei analytischen Verfahren, in der Mikrochemie usw.

II. Mikrosublimation. Wer sich mit dieser Methode beschäftigt hat, wird ihr die Anerkennung nicht versagen. Wenn er sieht, wie man in bequemer Weise aus einem Gemisch sehr verschiedener Stoffe, z. B. einer Droge, eine bestimmte Substanz rein und kristallisiert erhält. KOFLER gibt einen geschichtlichen Überblick über diese Methode, schildert ihre Durchführung im Vakuum, die Einrichtungen von KEMPF und R. FISCHER, ihre Anwendung unter dem Mikroskop, wobei der Leser überall den Eindruck gewinnt, daß der Verfasser auf großen, eigenen Erfahrungen fußt.

III. Kristalloptische Methoden. Solche standen lange Zeit im Hintergrunde, weil ihre exakte Durchführung eine sehr genaue Kenntnis der Kristallkunde und der kristallographischen Eigenschaften der Kristalle erfordert. Und das ist keine leichte Aufgabe. Es muß daher begrüßt werden, daß sich L. KOFLER mit ADELHEID KOFLER verbunden hat, die auf diesem Gebiete eine große, bewährte Erfahrung besitzt. Sie versucht, „dem Mikrochemiker nach Vermittlung einiger allgemeiner Kenntnisse in der Kristallkunde Anweisungen zu geben, wie eine bestimmte Auswahl von kristalloptischen Untersuchungsmethoden an geeigneten Kristallen durchführbar ist." Die allgemeine Morphologie der Kristalle, die Herstellung der Präparate, die Untersuchungen im Polarisationsmikroskop, Polymorphie, Isomorphie und Morphotropie werden eingehend behandelt und an Übungsbeispielen näher beleuchtet.

IV. Immersionsflüssigkeiten zur Bestimmung des Brechungsindex. Man versteht darunter Flüssigkeiten oder Flüssigkeitengemische von genau definiertem Brechungsvermögen, die zur Bestimmung der Brechungsindizes kristallinischer und amorpher Stoffe dienen.

Mayrhofer gibt eine Übersicht über die bisher gebrauchten Einbettungsflüssigkeiten, macht auf die damit verbundenen Fehler aufmerksam und kommt dann auf seine Standardgemische zu sprechen, wie z. B. Wasser-Glyzerin, Methylalkohol-Paraffinol u. a., die eine fast fehlerlose Bestimmung der Brechungsindizes gestatten.

Ich kann diese Besprechung nicht schließen, ohne die ausgezeichnete Ausstattung des Buches in Druck, Text und Tafeln hervorzuheben. Sie gereicht dem Verlag E. Haim u. Co. zur Ehre. H. Molisch.

Introduction to the Microtechnique of Inorganic Qualitative Analysis. By A. A. Benedetti-Pichler, Dr. techn. Sc. Assistant Professor of Chemistry, Washington Square College, New York University, formerly Privatdozent at the Technische Hochschule Graz, Austria, and W. F. Spikes, M. S., Washington Square College, New York University. 180 Seiten, 76 Figuren im Text. Douglaston, N. Y. Microchemical Service 1935.

Das Friedrich Emich gewidmete Buch stellt eine Einführung in die Technik der qualitativen anorganischen Mikroanalyse dar. Es behandelt zunächst in elementarer, gemeinverständlicher Weise das Mikroskop und seine Anwendung. Der zweite Hauptteil des Buches ist der Unterweisung in der Methodik gewidmet, die in der anorganischen Mikroanalyse zur Anwendung gelangt, z. B. im Anfertigen und Anwenden von Kapillarröhren, die Zentrifuge, die fraktionierte Destillation, Volumbestimmungen, Schlierenbeobachtungen, Versuche mit dem Polarisationsmikroskop. Der dritte größere Abschnitt beschäftigt sich mit dem Nachweis der wichtigeren Kationen in der Mikroanalyse. Ein Anhang bringt bibliographische Daten, eine Übersicht über die Laboratoriumsversuche und Vorlesungen in den Einführungskursen zur anorganischen Mikroanalyse am Washington Square College, Tabellen der Reagenzien, Testlösungen und Apparaturen.

Das Buch ist aus den von den Verfassern gemachten Unterrichtserfahrungen entstanden und wohl in erster Linie für die Teilnehmer der mikrochemischen Kurse am vorhin erwähnten College bestimmt. Aber es eignet sich auch gut für den Chemikerautodidakten zur Einführung in das genannte Gebiet der Analyse, indem es die Methodik in allen Einzelheiten schildert und durch anschauliche Abbildungen ergänzt. Daß sich die Darstellung des Stoffes an F. Emich anlehnt, auf den als Begründer und Lehrer hingewiesen wird, ergibt sich aus den Beziehungen der Verfasser zum Altmeister der Mikrochemie

R. Wasicky.

Fluorescence Analysis in Ultra-violet light. By J. A. Radley and I. Grant. IInd Ed. London, Chapman u. Hall Ldt. 1935. 300 Seiten, 20 Textfiguren, 23 Tafeln. Preis sh 21/—.

Die Tatsache, daß nach zweieinhalb Jahren eine Neuauflage dieses Buches notwendig wurde, ist nicht nur ein Beweis für den Anklang den dasselbe gefunden hat, sondern auch ein Beweis für das große Interesse, das im englischen Sprachgebiete für die Fluoreszenzanalyse besteht. Es ist dies zwar nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß diese gerade in den letzten Jahren wissen-

schaftlich ausgebaut und zu einem nicht zu unterschätzenden Hilfsmittel für die Chemie, Biologie und Kriminalistik geworden ist, ebenso aber auch in der Industrie und Technik vielfach verwendet wird. Diesem Umstande tragen die Verfasser insoferne Rechnung als sie in ihrem Buche, das das gesamte Anwendungsgebiet der Fluoreszenzanalyse umfassen soll, in kurzer und prägnanter Weise das Prinzipielle der Untersuchungsmethode beschreiben und für weitere Details den Leser auf die bis in die letzte Zeit sehr gewissenhaft verfolgte Literatur verweisen. Zahlreiche und übersichtlich angeordnete Tabellen bringen die wichtigsten Ergebnisse dieser Methode und eine Anzahl vorzüglicher Reproduktionen führen dem Beschauer einige besonders wertvolle Resultate, die auf dem Wege makroskopischer und mikroskopischer Beobachtung gewonnen werden können, vor Augen. Im übrigen kann nur wiederholt werden, was bereits über die erste Auflage gesagt wurde. Das Buch ist gut, klar und leicht verständlich und wird gewiß der Methode der Fluoreszenzanalyse neue Freunde gewinnen.

M. Haitinger.

VARIA.

Rückkehr der Kaukasusexpedition. Die von Prof. Dr. HERMANN MARK wissenschaftlich geführte österreichische Kaukasusexpedition ist am 11. September wieder wohlbehalten in Wien eingelangt. Sie brachte rund 30 sorgfältig ausgewählte Gletschereisproben mit, die nunmehr im I. Chemischen Laboratorium der Wiener Universität auf ihren Gehalt an schwerem Wasser untersucht und wissenschaftlich ausgewertet werden.

Prof. Dr. Hans Lieb wurde zum Dekan der medizinischen Fakultät der Universität Graz für das Studienjahr 1935/36 gewählt.

Prof. Dr. Richard Wasicky. Vorstand des Pharmakognostischen Institutes der Universität Wien, wurde am 8. November v. J. in einer Festsitzung der Sorbonne zum Ehrendoktor der Universität Paris ernannt. Bei der Übergabe des Ehrendiploms würdigte der Dekan Prof. GUÉRIN die Verdienste des Wiener Gelehrten, der bereits vor zwei Jahren das Ritterkreuz der Ehrenlegion erhalten hat.

Prof. Dr. Otto Ruff. Direktor des anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Hochschule und der Universität zu Breslau, erhielt die Medaille der *Academia Nacional de Farmacia* in Madrid.

Dr. habil. R. Berg. Dozent für analytische Chemie an der Universität Königsberg, wurde zum nichtbeamteten a. o. Prof. ernannt.

Dr. Josef Gangl. Oberkommissär und Abteilungsleiter an der Bundesanstalt für Lebensmitteluntersuchung in Wien, hat sich als Privatdozent für die Chemie der Lebensmittel an der Hochschule für Bodenkultur habilitiert. Eine Reihe wissenschaftlicher Arbeiten des neu bestellten Dozenten betreffen das Gebiet der Anwendung mikrochemischer Arbeitsmethoden in der Lebensmittelanalyse.

Dr. habil. Maximilian Steiner. Stuttgart, wurde beauftragt, in der Abteilung für Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart „Angewandte Mikrobiologie" für Chemiker und Nahrungsmittelchemiker in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Dr. Otto Schott, der Mitbegründer und bis 1927 Leiter des Jenaer Glaswerkes Schott & Gen., ist am 27. August 1935 im 84. Lebensjahr gestorben.

Hofrat Prof. Dr. Julius Zellner, a. o. Professor der Universität Wien und ehemaliger Direktor der Bundes-Lehr- und Versuchsanstalt für chemische Industrie in Wien, ist am 27. Dezember 1935 im 66. Lebensjahre gestorben. Hofrat ZELLNER war Organiker und hat besonders auf dem Gebiete der Pflanzenchemie eine Reihe wertvoller wissenschaftlicher Arbeiten geleistet.

Nobelpreise für Chemie und Physik. Die schwedische Akademie der Wissenschaften hat den diesjährigen Nobelpreis für Chemie dem Ehepaar CURIE-JOLIOT, Paris, und den Nobelpreis für Physik dem Professor JAMES CHADWICK, Liverpool, verliehen.

Verleihung der Wilhelm-Exner-Medaille. Anläßlich der unter dem Vorsitz des Präsidenten Bergrat Dr. OTTO BÖHLER am 20. v. M. abgehaltenen ordentlichen Hauptversammlung des Niederösterreichischen Gewerbevereines wurde die Wilhelm-Exner-Medaille an Professor Dr. WOLF JOHANNES MÜLLER, Technische Hochschule Wien, für seine erfolgreichen Forschungen auf dem Gebiete der Metallchemie und an den Direktor des Metallforschungsinstituts in Stockholm, Professor Dr. ARNE WESTGREN, für seine hervorragenden Leistungen auf dem Gebiete der Legierungskunde verliehen.

Die Preisaufgabe der Fürstlich Jablonowskischen Gesellschaft zu Leipzig lautet: „Ausarbeitung einer neuen, besonders auch mikro-analytisch brauchbaren Methode zur quantitativen Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Substanzen, die in ihrer Genauigkeit PREGL'sche Mikroanalysen (in moderner Form) mindestens erreicht, die aber wesentlich einfacher zu erlernen und zu handhaben ist." Einlieferung bis zum 31. Dezember 1937. Preis: 500 RM oder die goldene Medaille des Stifters und 250 RM in bar. Bewerbungen sind zu richten an: Prof. BERVE, Sekretär der Fürstlich Jablonowskischen Gesellschaft der Wissenschaften, Leipzig O. 27, Rudolf-Colditz-Straße 14.

Privatdozent Dr. F. Feigl hielt über Einladung der *Organisatie van Natuur-philosophische en Technologische Faculteiten in Nederland* anfangs Februar in Leiden, Utrecht, Amsterdam, Delft und Groningen Vorträge über „Qualitative anorganische und organische Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen" sowie über die „Verwendung von Katalysenreaktionen in der qualitativen Mikroanalyse".

25 Jahre Radiuminstitut. Am 28. Oktober 1935 waren 25 Jahre seit der Eröffnung des Wiener Institutes für Radiumforschung verstrichen. Es hatte in den ersten 25 Jahren seines Bestandes 206 Mitarbeiter. Veröffentlicht wurden als „Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung" insgesamt 420 Mitteilungen in den Berichten der Akademie der Wissenschaften, sowie eine größere Anzahl von Publikationen in anderen Zeitschriften und mehrere ausführliche Bücher. Außer Österreich erhielten von hier aus zehn Staaten ihre Radium-Etalons.

Gründung einer Internationalen Mikrochemischen Gesellschaft. In Wien hat ein Komitee, bestehend aus Herren der Schriftleitung der „Mikrochemie" und deren Verleger EMIL HAIM, Vorarbeiten zur Gründung einer INTERNATIONALEN MIKROCHEMISCHEN GESELLSCHAFT mit dem Sitze in Wien aufgenommen.

Gründung eines mikrochemischen Vereines in der Tschechoslowakischen Republik. Auf Anregung und auf besondere Einladung des Verlegers dieser Zeitschrift, des Herrn EMIL HAIM, fand am 23. November 1935 in Prag eine Zusammenkunft von an der Mikrochemie interessierten Chemikern, Pharma-

zenten, Medizinern und Biologen statt. An der Versammlung beteiligten sich 25 Herren aus tschechischen und deutschen Kreisen, zum größten Teil Hochschullehrer, ferner Vertreter der Industrie. Nach Begrüßungsworten des Herrn EMIL HAIM, der auch über vorbereitende Schritte zur Gründung einer Internationalen Mikrochemischen Gesellschaft berichtete, sprachen Prof. TSCHERMAK-SEYSENEGG, Prof. TOMIČEK und Prof. HÜTTIG. Es wurde der Beschluß gefaßt, einen mikrochemischen Verein in der Tschechoslowakischen Republik zu gründen, der sich die Pflege der Mikrochemie in Forschung, Lehre und Anwendung zur Aufgabe machen soll. Zur Verwirklichung dieses Planes wurden von den Anwesenden eine Kommission gewählt, der die Herren: Doz. Dr. K. HELLER, Doz. Dr. RICHTER, Prof. Dr. Z. ŠTARÝ, Dr. J. TAMCHYNA, Prof. Dr. O. TOMIČEK und Prof. Dr. H. ZOCHER angehören.

An dem geselligen Teil der Zusammenkunft nahmen die Professoren BÖTTGER-Leipzig, WASICKÝ-Wien und Doz. FEIGL-Wien als Gäste teil.

BAND XIX NEUE FOLGE HEFT 3
BAND XIII (Schlußheft)
Printed in Austria

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von
W. BÖTTGER, Leipzig / **F. EMICH**, Graz / **H. EPPINGER**, Wien / **F. FEIGL**, Wien
H. LIEB, Graz / **H. MOLISCH**, Wien / **F. PREGL** †, Graz / **R. WASICKY**, Wien.

Unter Mitwirkung von:
E. Abderhalden-Halle, **H. Alber**-New York, **Y. Asahina**-Tokio, **G. Barger**-Edinburgh, **A. Benedetti-Pichler**-New York, **R. Berg**-Königsberg, **G. Bertrand**-Paris, **W. Blitz**-Hannover, **J. C. Bock**-Milwaukee, **E. M. Chamot**-Ithaca, **A. Dadieu**-Graz, **O. Daiert**-Wien, **G. Denigès**-Bordeaux, **J. Donau**-Graz, **J. Dubský**-Brno, **R. Eder**-Zürich, **S. Edlbacher**-Basel, **E. Egeriwe**-Riga, **R. Ehrenberg**-Göttingen, **H. v. Euler**-Stockholm, **F. K. v. Faber**-München, **Th. v. Fellenberg**-Bern, **B. Flaschenträger**-Zürich, **E. Freund**-Wien, **A. Friedrich**-Wien, **W. Geilmann**-Hannover, **W. C. de Graaf**-Utrecht, **F. Grassner**-Ludwigshafen a. Rh., **H. Gravestein**-Delft, **R. Grengg**-Wien, **F. L. Hahn**-Quito, **M. Haitinger**-Wien, **F. Haurowitz**-Prag, **K. Heller**-Prag, **J. Heyrovsky**-Praha, **L. van Itallie**-Leiden, **H. Jansch**-Wien, **S. Kakiuchi**-Tokio, **J. Kendall**-Edinburgh, **J. Kisser**-Wien, **G. Klein**-Heidelberg, **H. Kleinmann**-Paris, **P. D. C. Kley**-Delft, **F. Knoop**-Tübingen, **J. Knop**-Brno, **L. Koller**-Innsbruck, **J. M. Kolthoff**-Minneapolis, **A. S. Komarowsky**-Odessa, **R. Lucas**-Ludwigshafen a. Rh., **G. Lunde**-Stavanger, **K. L. Maljaroff**-Moskau, **H. Mark**-Wien, **A. Martini**-Rosario, **J. W. Mathews**-London, **A. Mayrhofer**-Wien, **L. B. Mendel**-New Haven, **A. Miolati**-Padova, **R. Montequi**-Santiago de Compostella, **M. Nicloux**-Strasbourg, **J. B. Niederl**-New York, **C. J. van Nieuwenburg**-Delft, **W. Nonnenbruch**-Prag, **F. Paneth**-London, **J. K. Parnas**-Lemberg, **V. Patzelt**-Wien, **W. Pauli**-Wien, **E. Philippi**-Innsbruck, **L. Pincussen**-Berlin, **D. Prianischnikow**-Moskau, **H. Pribram**-Prag, **F. Rappaport**-Wien, **K. Rast**-Leverkusen, **F. E. Raurich Sas**-Madrid, **P. Rona**-Berlin, **L. Rosenthaler**-Bern, **O. Ruff**-Breslau, **K. Scharrer**-München, **H. Schmalfuss**-Hamburg, **E. Schmitz**-Breslau, **N. Schoorl**-Utrecht, **F. Schulz**-Jena, **C. Schwarz**-Wien, **Y. Shibata**-Tokio, **H. Siedentopf**-Jena, **E. v. Skramlik**-Jena, **D. D. van Slyke**-New York, **A. Soltys**-Graz, **E. Späth**-Wien, **E. Starkenstein**-Prag, **Z. Stary**-Prag, **W. Stepp**-Breslau, **A. Stock**-Karlsruhe, **J. Stoklasa**-Praha, **K. Thomas**-Leipzig, **A. Tschermak-Seysenegg**-Prag, **A. Tschirch**-Bern, **C. Urbach**-Prag, **A. Viehoever**-Philadelphia, **P. Wenger**-Genève, **C. Weygand**-Leipzig, **S. W. Winkler**-Budapest, **H. Wintersteln**-Istanbul, **O. Winterstelner**-New York, **F. Zaribnicky**-Wien, **R. Zeynek**-Prag.

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen: pag.

A. Martini u. B. Berisso: Beitrag zum mikrochemischen Nachweis von Arsen bei gerichtschemischen Untersuchungen. (Mit 1 Tafel) 181

L. Kuhlberg: Eine neue Methode zum Nachweis von Thallium. (Mit 1 Textabb.) 183

L. Klinc: Zur mikrochemischen Buttersäurebestimmung. (Mit 1 Textabb.) . . . 187

L. Pollak: Mikromethode zur Bestimmung des Blutfettes. (Mit 1 Tabelle) 190

J. Dubnoff a. P. L. Kirk: Determination of Traces of Ferric Iron as in Blood Serum. (Mit 3 Textabb. und 6 Tab.) . . 194

H. Tzoni: Über die Bildung von Kalium-Eugenolat-Kristallen bei Untersuchung von Pflanzenaschen in Nelkenöl 208

Y. Kondo: Eine empfindliche Farbenreaktion der Karbolsäure mit Echtrotsalz B und ihre Verwendung als Tüpfelreaktion. (Mit 1 Tab.) 214

M. L. Shaner a. M. L. Willard: Some Tests for the Identification of the Alkaloid Yohimbine. (Mit 4 Tab.) . . . 222

K. P. Yorks a. M. L. Willard: Phthalic Acid as a Reagent for the Optical Identification of some Metals and Alkaloids. (Mit 2 Tab.) 227

S. Augusti: Metodo sistematico per il riconoscimento microchimico dei colori minerali. III. Colori gialli. (Mit 1 Textabb.) 230

A. A. Benedetti-Pichler a. W. F. Spikes: Studies in Qualitative Separations on a Micro Scale. (Mit 1 Tab.) . . 239

J. Erdös u. L. Pollak: Mikro-Extraktionsapparat für die Bestimmung der alkohol-äther-löslichen Lipoide. (Mit 1 Textabb. und 1 Tab.) 245

N. S. Poluektoff: Zum Nachweis von Gallium mit Hilfe von Farbreaktionen . . 248

J. Gangl u. H. Dieterich: Eine direkte, quantitative Bestimmung kleiner Arsenmengen bei Gegenwart von Quecksilber. (Mit 1 Textabb. und 2 Tab.) 253

Sammelreferat:

F. Pavelka u. J. Kirigin-Mardegani: Physikalische Methoden II: Die Dielektrizitätskonstante. I. Teil. (Mit 27 Textabb.) 262

Neuerungen auf dem Gebiete des mikrochemischen Apparatewesens:

A. Soltys: Eine neue Form der Mikro-Kieldahlkölbchen. (Mit 1 Textabb.) . . . 304

Ausbildung für mikrochemische Arbeiten . . 306

Bücherschau 309

Varia 311

Mit 1 Tafel, 36 Textabbildungen und 18 Tabellen.

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1936

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten

Beitrag zum mikrochemischen Nachweis von Arsen bei gerichtschemischen Untersuchungen.

Von

Ardoino Martini und Benjamin Berisso

National-Universität des Litorals-Rosario-Argentinien.

(Eingelangt am 21. Oktober 1935.)

Zum Nachweis von Arsen bei gerichtschemischen Untersuchungen wird fast allgemein das Marsh'sche Verfahren mit seinen verschiedenen Modifikationen verwendet. Während die Marsh'sche Spiegelprobe an sich schnell durchgeführt werden kann, ist für alle vorbereitenden Arbeiten (Aufschluß mit Salzsäure und Kaliumchlorat, Entfernung des Chlors, Fällung von Arsensulfid, Wiederauflösung etc.) ein großer Zeit- und Materialaufwand erforderlich, wodurch das Gesamtverfahren sehr kompliziert wird. Wir haben uns deshalb bemüht, den umständlichen Aufschluß zu vereinfachen und zum Nachweis von Arsen mikrochemische Kristallfällungen heranzuziehen. Als brauchbar haben sich die Kristallfällungen von Arseniat mit Kaliumjodid und Chinolin (ev. auch Utropin) und die Fällung mit Cäsumchlorid und Natriumphosphat erwiesen. Besonders die erstgenannte Reaktion ist empfehlenswert, da sie noch die Erfassung von 0,0004 γ As gestattet.

Zur Überprüfung der praktischen Anwendbarkeit wurde eine Anzahl Meerschweinchen mit der kleinsten „dosis letalis" Arsenik (As^2O^3) vergiftet, welche den Tod der Tiere innerhalb 5 bis 8 Stunden herbeiführte. Hiernach wurden Magen, Gedärme, Leber, Herz, Nieren, Lungen und Milz der vergifteten Tiere gesondert entnommen, zerkleinert und zwecks späterer Proben in weithalsigen, mit eingeschliffenen Stopfen versehenen Flaschen aufbewahrt.

Die Organe wurden mit 20 Teilen Wasserstoffsuperoxyd (Merk) und dem gleichen Volumen 30%iger Natronlauge versetzt, das Gemisch mit einem Glasstab durchgerührt, etwa 15—20 Minuten

sich selbst überlassen. Durch diese Operation wird Arsen in Lösung gebracht und die mikrochemischen Reaktionen kann dann unmittelbar mit der so erhaltenen Flüssigkeit ausgeführt werden. Die angewandte Technik war hierbei die folgende: Ein Tropfen der Flüssigkeit wird auf einen Objektträger gebracht, mit HCl(D: 1,19) versetzt, mit einem Glasstab durchgemischt, ein Tropfen einer konzentrierten Lösung von Natriumjodid hinzugefügt, der entstehende Niederschlag durch Schütteln aufgelöst und schließlich ein Tropfen Chinolin zugesetzt. Nach neuerlichem Schütteln zeigt das Erscheinen einer gelblich-orangen Färbung die Gegenwart von Arsenchinolinjodid an (Taf. V, Fig. 1). Mit diesem und den oben erwähnten Reagenzien erhielten wir in sämtlichen Fällen positive Resultate. Die Versuche wurden hiernach mit einer fünfzigfachen Verdünnung der oben genannten Lösung wiederholt, wobei die erhaltenen gefärbten Kristalle noch schöner ausfielen. Wird auf einen Objektträger ein anderer Tropfen der Flüssigkeit gebracht und nacheinander je ein Tropfen einer 20%igen Cäsiumchloridlösung, einer kalt gesättigten Natriumphosphatlösung und Pyridin hinzugefügt, mit einem Glasstab durchgemischt, so erhält man fast augenblicklich farblose Tetraeder (Taf. V, Fig. 2). Desgleichen wurden auch positive Resultate mit Natriumjodid, Urotropin und Salzsäure (D: 1,19) erzielt; der Ausfall des Nachweises ist aus Fig. 3 ersichtlich.

In Parallelproben führten wir die Oxydation mit konz. HNO^3 durch und nach Zusatz von 30%iger Natronlauge schlossen wir das oben beschriebene Nachweisverfahren an. Nach einer Viertelstunde ergaben auch diese Proben positive Resultate mit den erwähnten Reagenzien. Nach den Angaben von Thoms und Orlis ist die Verteilung des Giftes zwischen den Organen, mit Arsen vergifteter Meerschweinchen die folgende: Magen 49%; Leber, Milz, Nieren 26%; Gedärme 7,9%; Herz und Lunge 8,1%. Wir haben in den Organen, die am wenigsten Gift enthalten, d. h. in Herz, Lunge und Darm, besondere Versuche zum Nachweis von Arsen mit den oben beschriebenen Reaktionen ausgeführt und durchwegs positive Befunde erhalten. Wir glauben deshalb, unsere schnell durchführbare Arbeitsweise für den Nachweis von Arsen in Vergiftungsfällen empfehlen zu dürfen.

A. Martini u. **B. Berisso,** Beitrag zum mikrochemischen Nachweis von Arsen bei gerichtschemischen Untersuchungen.

Fig. 1.

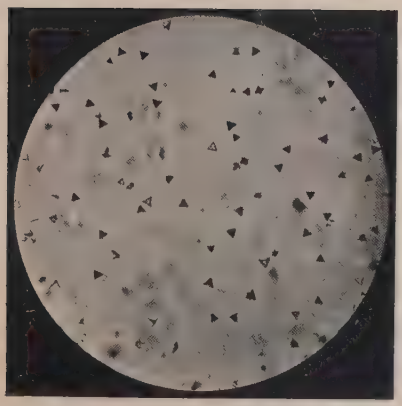


Fig. 2.

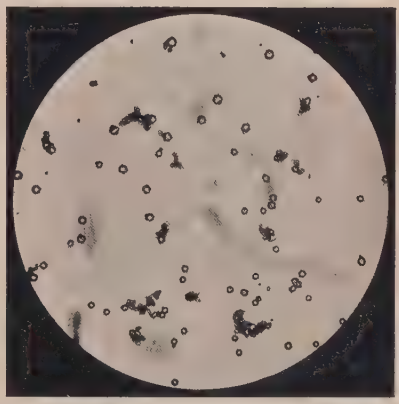


Fig. 3.

Verlag Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.

Eine neue Methode zum Nachweis von Thallium.

Von

Leonid Kuhlberg.

Aus der Kiewer Staats-Universität.

(Eingelangt am 12. Juli 1935.)

Die bisher bekannten Nachweisreaktionen für Thallium sind im Hinblick auf eine Spezifität nicht völlig befriedigend. Die häufig verwendete Fällung von Thalliumjodid wird durch die Mitfällung von Blei-, Quecksilber- und Silberjodid gestört und es muß deshalb die Abscheidung von Quecksilberjodid durch einen Überschuß an Jodiden, die der Silber- und Bleiionen durch Zusatz von Alkalithiosulfaten verhindert werden[1]. Nach F. Feigl[2] besitzt die Fällung von Thalliumjodid bei Ausführung als Tüpfelreaktion eine Erfassungsgrenze von 0,6 γ Tl bei maximaler Verdünnung 1:80.000.

Tanatar und Petrow[3] haben zum Nachweis von Thallium die Fällung von Thallium-Kobalt-Hexanitrit empfohlen; bei dieser Reaktion stört die Anwesenheit von Zinn- und Kaliumionen.

Tananaeff[4] hat eine Reaktion auf Thallium mittels des Gold-Palladium-Reagens beschrieben, unter dessen Wirkung sich ein Niederschlag von $Tl_2[AuPdCl_7]$ bildet. Bei Behandlung des Niederschlages mit Lauge erfolgt eine Oxydation von einwertigem zu dreiwertigem Thallium unter gleichzeitiger Ausscheidung von metallischem Gold und Palladium, was eine intensive schwarze Färbung des Niederschlages bewirkt. Die Erfassungsgrenze der Reaktion beträgt 0,40 γ Tl bei maximaler Verdünnung 1 : 40.000. Die Reaktion erfährt durch Caesium, Rubidium und einige andere Kationen eine Beeinträchtigung, die nach Tananaeff durch besondere Maßnahmen behoben werden muß.

Nach Feigl[5] kann Thallium auch dadurch nachgewiesen wer-

[1] Chem. News. **3**, 51 (1886); C. **148**, I (1886).

[2] F. Feigl, Tüpfelanalyse (russ. Übersetz.), S. 103, Aufl. 1933.

[3] Journ. der Russ. Phys. Chem. Gesell. **42**, 94 (1910).

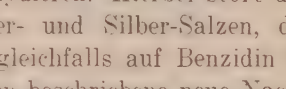
[4] Ztschr. analyt. Chem. **86**, 343 (1932).

[5] Chem. Ztg. **44**, 689 (1920).

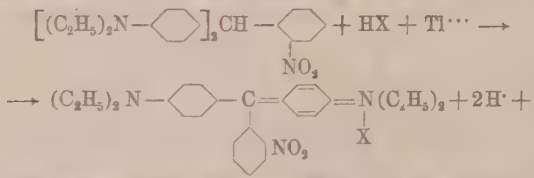
den, daß man es zuerst mit Königswasser in die dreiwertige Stufe überführt und dann die Fähigkeit des $Tl(OH)_3$ ausnützt, Benzidin zu Benzidinblau zu oxydieren. Hierbei stört die Anwesenheit von Mangan-, Kobalt-, Cer- und Silber-Salzen, da diese unter den Versuchsbedingungen gleichfalls auf Benzidin einwirken.

Der im nachfolgenden beschriebene neue Nachweis von Thallium beruht auf folgenden Tatsachen.

Tetraäthyl-Diaminortonitrotriphenylmethan (Leukonitrodiamantgrün):



kann in saurem Medium unter Bildung eines blaugrünen Farbstoffes oxydiert werden. Da das normale Redox-Potential dieses Systems bei P_H gleich $2.18 + 0.626$ v liegt und das Übergangspotential $Tl^{\cdot\cdot} \rightarrow Tl^{\cdot\cdot\cdot} + 1.2$ v beträgt, ist (ε anorg $-$ ε org $= 0{,}265$)[6] durch Thallium(III)ion diese Leukoverbindung in den Farbstoff nach folgender Gleichung übergeführt werden:



Da nun Lösungen von Thallium(I)salzen in alkalischer Lösung durch rotes Blutlaugensalz in unlösliches Thallium(III)hydroxyd übergeführt werden, gemäß:

$$5\,Tl^{\cdot} + 2\,[Fe(CN)_6]''' + 3(OH)^{\cdot} \longrightarrow Tl(OH)_3 + 2\,[Fe(CN)_6]^{\cdot\cdot\cdot}$$

so ist es möglich, diese Reaktion mit der Farbreaktion zu kombinieren und dadurch Thallium nachzuweisen.

Für die Durchführung des Nachweises verwenden wir eine Vorrichtung zur Filtration geringer Niederschlagsmengen, die aus Abb. 1 ersichtlich ist. Aus einem dünnen Glasstäbchen wird ein Knopf nach WILLSTÄTTER von 0,2 bis 0,4 cm im Durchmesser vorbereitet. Der Knopf wird in einen kleinen Trichter eingeführt, und letzterer in einen Absaugkolben eingesetzt.

Auf den Boden des Trichters wird ein Scheibchen Filtrierpapier von etwas größerem Durchmesser als der Knopfkopf gelegt; so

[6] L. KUHLBERG, Ztschr. f. allgem. Chem. (U. d. SSR.), LXVII, 8, 108 (1935).

kleine Filter können leicht mittels eines Korkbohrers von entsprechendem Durchmesser ausgestanzt werden. Das Filter wird mit Wasser benetzt und das Wasser durch den Mund oder mittels einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Dabei erhält das Filter die Form einer kleinen Schale. Die Flüssigkeit, welche abzufiltrieren ist, wird in ein zu einer Kapillare ausgezogenes Glasrohr eingeführt. Dann wird sie, indem man die Luft absaugt, in die Filtrierschale übergeführt und der Niederschlag durch Anlegen der Kapillare an das Filterchen an einem Fleck konzentriert. Auf diese Weise ist es möglich, auch aus großen Flüssigkeitsmengen ohne erheblichen Zeitaufwand kleine Niederschlagsmengen zu isolieren.

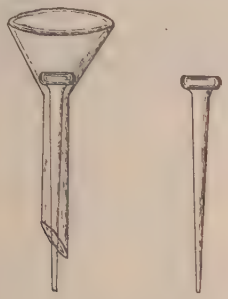


Abb. 1.

Zu der zu untersuchenden Lösung werden 5—6 Tropfen Lauge und 3 Tropfen einer gesättigten Lösung von rotem Blutlaugensalz zugesetzt und das Ganze dann sorgfältig durchgemischt. Das hierbei ausfallende braune Thallium(III)hydroxyd wird mittels der obenerwähnten Vorrichtung gesammelt, 3—4mal mit Wasser ausgewaschen und am Filter mit dem Reagens (Lösung von 0,1 g der Leukoverbindung in 5 ccm Essigsäure) angetüpfelt. Bei Anwesenheit von Thalliumsalzen entsteht eine intensive blaugrüne Färbung. Man kann auf diese Weise noch 0,01 γ Thallium in 0,1 ccm erkennen, was einer Verdünnung 1 : 10,000.000 entspricht.

Die Möglichkeit eines Nachweises von Thallium in Anwesenheit aller anderen metallischen Ionen (Bleion ist als Sulfat zu entfernen, um eine Überführung in oxydables Natriumplumbit zu vermeiden) gründet sich auf die Löslichkeit von Thalliumhydroxyd. Alle übrigen Kationen, die unter der Wirkung der Lauge in Lösung gehen, stören die Reaktion nicht.

Zur Auffindung von Thallium in Anwesenheit aller Kationen verfährt man auf folgende Weise:

0.2—0.3 ccm der zu untersuchenden Lösung werden zur Fällung von Blei mit 0.2 ccm 2/n-Natriumsulfatlösung versetzt, filtriert und dann zum Filtrat 0,5 ccm einer n/2-Lösung von Natronhydroxyd zugesetzt. Man filtriert durch einen kleinen Filter, sammelt das Filtrat in einem Tiegel und setzt 2—3 Tropfen einer gesättigten roten Blutlaugensalzlösung zu; der nun entstehende Niederschlag wird in der Filtrierschale gesammelt, 5—8mal mit Wasser ausgewaschen und mit einem Tropfen Reagens angetüpfelt.

Nach dieser Vorschrift konnten wir ohne merkliche Schwierigkeiten Spuren von Thallium in Anwesenheit von Ca-, Ba-, Sr-, Mg-, Al-, Mn-, Ni-, Co-, Pb-, Cr-, Fe-, Tl-, Cu-, Zn-, Ag-, Bi-, Th-, UO_2-, Ce-, Sb-, Sn-Salzen sowie Arseniat nachweisen. 0,25 γ Tl war im Gemenge mit 500 γ Zn, Cr, Ce, Co, Cu und UO_2 leicht nachweisbar.

Herstellung von Leukoorthonitrodiamantgrün[7].

Auf dem Wasserbade wird im Laufe von 5 Stunden unter ständigem Umrühren ein Gemisch von 20 g frisch destilliertem Diäthylanilin, 5 g Orthonitrobenzaldehyd und 7.5 g entwässerter Oxalsäure erwärmt. Die erhaltene Schmelze wird mit einem Überschuß von heißer n/5 Natriumlauge behandelt. Die erhaltene Flüssigkeit wird in einen Halbliterkolben übergeführt und der Überschuß an Diäthylanilin mit Wasserdampf entfernt. Die Flüssigkeit wird von dem abgeschiedenen Tetraethyldiaminorthonitrotriphenylmethan abgegossen, das erhaltene Produkt sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und zweimal aus heißem Alkohol umkristallisiert. Die Leukoverbindung wird in Form von orangegelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt 108—109° C erhalten.

Sowohl die Leukoverbindung als auch deren Lösungen sind in gut verschließbaren dunklen Flaschen aufzubewahren.

Herrn Professor A. P. Semenzow-Kiew danke ich an dieser Stelle für seine wertvollen Anleitungen, und für die Erlaubnis, die Arbeit in seinem Laboratorium durchzuführen.

[7] O. Fischer u. C. Schmidt, B. 17, 1889 (1884).

Zur mikrochemischen Buttersäurebestimmung.

Von

Ladislav Klinc.

Aus dem physiologischen Institut der Universität Ljubljana.

(Eingelangt am 23. November 1935.)

An anderer Stelle[1] wurde von mir eine Methode zum Nachweis und zur Bestimmung von Buttersäure beschrieben, die darauf beruht, Buttersäure durch Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Eisen(III)-Ammoniumsulfat als Katalysator in schwefelsaurer Lösung zu Aceton zu oxydieren, dieses durch das Scott-Wilson-sche Reagens (alkalische $Hg(CN)_2$- und $Ag(NO_3)$-Lösung) aus-

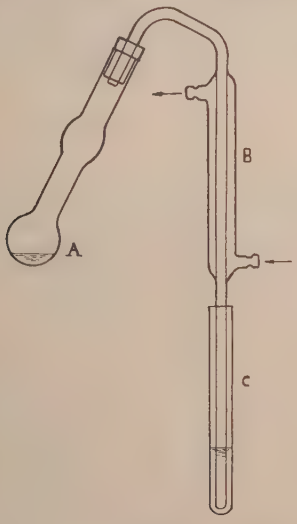


Abb. 1 (1 : 6 natürliche Größe).

zufällen und das aus dem gefällten Acetonquecksilberniederschlag freigemachte Aceton jodometrisch zu bestimmen. Im Verlaufe weiterer Untersuchungen hat sich gezeigt, daß eine zunächst vorge-

[1] L. Klinc, Biochem. Ztschr. **273**, 12 (1934).

schriebene Waschung von Acetondämpfen unnötig ist, wodurch sich eine wesentliche Vereinfachung erzielen läßt. Durch die nachfolgend beschriebene Ausführungsform und Apparatur (Abb. 1) ist eine Buttersäurebestimmung in allen Teilen — Oxydation, Fällung, Reindestillation und Titration — in kaum einer Stunde beendigt und es lassen sich auch Serienbestimmungen durchführen.

Reagenzien.

1. Eisenschwefelsäure: 1.5 g $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ werden in 1 L 2 n-H_2SO_4 gelöst.

2. Wasserstoffsuperoxyd, 3%ig.

3. Scott-Wilson-Reagens (SWR). Man bereitet getrennt die Lösungen von 10 g $Hg(CN)_2$ und 180 g NaOH in je 600 ccm H_2O. Nach dem Erkalten vereinigt man beide Lösungen und setzt ihnen noch langsam eine Lösung von 2.9 g $AgNO_3$ in 400 ccm H_2O zu. Vor Gebrauch wird die Lösung einige Tage stehen gelassen, damit allfällige Trübungen sich völlig abscheiden.

Ausführung.

In den Kolben A, dessen Volumen ca. 50 ccm betragen soll, kommt die zu untersuchende Buttersäurelösung, 3 ccm Eisenschwefelsäure und 5 ccm 3%iger Wasserstoffsuperoxyd. Man destilliert auf ca. einen halben Kubikzentimeter Rückstand ab. In der Vorlage C befinden sich 5 cc des Scott-Wilson'schen Reagens. Je nach der Menge der vorhandenen Buttersäure bildet sich eine Trübung oder Niederschlag. Nun wird der Inhalt der Vorlage in einen zweiten Kolben A gebracht und die Eprouvette (Vorlage) mit 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd nachgespült. In den Kolben werden einige Siedesteinchen gegeben und hierauf mittels Gummistopfens wieder mit dem Kühler verbunden. Die Vorlage C wird mit einer genügenden Menge alkalischer Jodlösung beschickt. Hierauf erwärmt man den Kolbeninhalt ganz gelinde zum Sieden und destilliert dadurch das Aceton mit den ersten Dämpfen ab. Hat man einige Kubikzentimeter des Destillates aufgefangen, so wird das Kühlrohr abgespült und die Destillation abgebrochen. Man läßt die alkalische Jodlösung ca. eine halbe Stunde stehen und titriert das überschüssige Jod mit Thiosulfat. Gegen Ende setze man eine 1%ige Stärke-

lösung, welcher außerdem 5% Zinksulfat und 25% Kochsalz enthält, zu. Der Titer der vorgelegten alkalischen Jodlösung wird in einem mit den Reagenzien (Eisenschwefelsäure, Wasserstoffsuperoxyd) ausgeführten Blindversuch ermittelt. 1 ccm n/200 Jodlösung entsprechen 0,27 mg Buttersäure.

Eine Mikrobürette ist zur Bestimmung notwendig. Um den Fehler der meisten Mikrobüretten, welche zu große Tropfen bilden, zu beheben, ist es zweckmäßig, als Ausfluß eine mittels Gummischlauch angesetzte chromierte Injektionsnadel zu benützen. Wir empfehlen nochmals, die mit einer solchen Nadel versehene Makro-Mikrobürette nach Dr. Fuchs.

Günstig ist mit zwei Kühlern zu arbeiten. Man führt dann in der ersten Apparatur die qualitative Reaktion (Oxydation) aus und in der zweiten die quantitative Bestimmung. Man erspart sich dadurch das lästige Reinigen der Kühler.

Mikromethode zur Bestimmung des Blutfettes.

Von

Lili Pollak.

Aus dem chemischen Laboratorium der III. internen Universitätsklinik in Budapest.

(Eingelangt am 2. Dezember 1935.)

Es ist bekannt, daß Fette von Chromsäure oxydiert werden und die reduzierte Chromsäuremenge der Fettmenge proportional ist. — Für die Oxydation, z. B. von Palmitinsäure durch Chromsäure, kommen nachstehende Reaktionsgleichungen in Betracht:

$$K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4\,H_2O + 3\,O \text{ und}$$

$$C_{16}H_{32}O_2 + 23\,O_2 = 16\,CO_2 + 16\,H_2O$$

Der Reduktionskoeffizient, d. h. die Zahl der Kubikzentimeter 0,1 n-Chromsäurelösung, die durch 1 mg Fett reduziert werden, beträgt nach Bang[1] 2,45.

Bei der Bestimmung werden die Fette mit überschüssiger Chromsäure oxydiert und die unverbrauchte Chromsäuremenge jodometrisch zurücktitriert.

Auf der Oxydierbarkeit des Fettes durch Chromsäure beruht das obenerwähnte Bang'sche Verfahren, sowie auch die nachfolgend beschriebene Methode, welche eigentlich eine Modifikation des Bang'schen Verfahrens ist, um dessen konstante Anwendung im Laboratorium zu erleichtern. Das Bang'sche Verfahren wird durch die Benützung von Filtrierpapier zum Aufsaugen des Blutes schwerfällig, es können sich auch bei der Extraktion Teilchen des Filtrierpapiers loslösen und bei der Oxydation Fehler verursachen. Neuerdings haben F. Rappaport und B. Engelberg[2] das Bang-

[1] Biochem. Ztschr. **91**, 224 (1918).

[2] Klin. Woch. **11**, 2080 (1932).

sche Verfahren modifiziert; sie gehen von 0,2 ccm Blut aus und oxydieren einen Teil davon bei Gegenwart von $Ce(SO_4)_2$ als Katalysator.

Mittels der im nachfolgenden beschriebenen Methode wird das Fett aus 0,1 ccm Blut ohne Katalysator mit schwefelsaurer $K_2Cr_2O_7$-Lösung oxydiert. Parallelbestimmungen, die ich mit der Bang'schen $Ag_2Cr_2O_7$-Schwefelsäure, sowie mit Chromsäure ohne Katalysator vornahm, haben gezeigt, daß die Reaktion bei 124° C in 20—25 Minuten auch ohne Katalysator glatt abläuft. Zur Verseifung werden 0,3 ccm einer 20%igen alkoholischen NaOH-Lösung verwendet.

Reagenzien:

1. Alkohol-Äthergemisch: 3 Teile abs. Alkohol und 1 Teil Äther pro Analysi.
2. 20%ige Natronlauge.
3. 70%ige Schwefelsäure.
4. Petrolätherlösung zweimal destilliert, zum zweiten Male über konz. H_2SO_4. Nur die Fraktion bis zu 60° wird verwendet.
5. 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$, 4,9038 g $K_2Cr_2O_7$ in 100 ccm Wasser gelöst konz. H_2SO_4 ad 1000 ccm.
6. n/50-$Na_2S_2O_3$.
7. 10%ige KJ-Lösung und 1%ige Stärkelösung.

Ausführung:

0,1 ccm Blut (aus der Fingerbeere) wird mit Hilfe einer Hagedorn-Pipette in einen Kolben fließen gelassen, der 5 ccm Alkohol-Äthergemisch enthält. Der Kolben wird dann auf dem Wasserbade 5—6 Minuten vorsichtig erwärmt und öfters geschüttelt, dann stehen gelassen. Die überstehende reine Flüssigkeit wird durch ein fettfreies Filter in eine mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehene Eprouvette von 20 ccm Inhalt filtriert. Das zurückgebliebene Blut wird noch zweimal mit zusammen 5 ccm Alkohol-Äthergemisch ausgeschüttelt und ebenfalls in die Eprouvette filtriert. Nach Zusatz von 0,3 ccm NaOH wird auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Alkoholgeruches verseift. Dann werden 0,2 ccm H_2SO_4 zugesetzt und nochmals einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Abscheiden der Fettsäuren wird die Eprou-

vette aus dem Wasserbade genommen, 2—3 Tropfen $CHCl_3$ und 5 ccm Petroläther hinzugefügt, mit dem Stöpsel verschlossen und kräftig geschüttelt. Nach einiger Zeit wird die überstehende reine Petrolätherlösung in einen mit Glasstöpsel verschließbaren Erlenmayerkolben von 200 ccm Inhalt gegossen. Die Extraktion wird noch zweimal mit zusammen 5 ccm Petroläther wiederholt und die Extraktionsflüssigkeit ebenfalls in den Erlenmayerkolben gegossen. Der Petroläther wird nunmehr auf einem elektrischen Wasserbade verdampft, die Reste des Lösungsmittels mit Hilfe eines Luftstromes entfernt (Im Petroläther vorhandene Verunreinigungen werden auch von der Chromsäure oxydiert!) Nach dem vollständigen Abkühlen werden genau 5 ccm Chromsäurelösung zugesetzt, der Kolben lose verschlossen und 20—25 Minuten in einen Trockenschrank von 124° C gestellt. Inzwischen muß nach ungefähr 5 Minuten durch Umschwenken gemischt werden. Nach Beendung der Oxydation wird der Kolben auf 40° C gekühlt, 50 bis 60 ccm dest. Wasser hinzugefügt und weiter auf Zimmertemperatur gekühlt. Dann setzt man KJ zu und titriert mit n/50 $Na_2S_2O_3$. Täglich muß mit denselben Lösungen eine Leerbestimmung gemacht werden.

Berechnung:

Von der zur Leerbestimmung verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter n/50 $Na_2S_2O_3$ werden die zur Bestimmung verbrauchten Kubikzentimeter $Na_2S_2O_3$ subtrahiert. Die Differenz wird erst durch 5, dann durch 2,45 dividiert.

Z. B.: Zur Blindbestimmung verbraucht 22,44 ccm zur Bestimmung 11,84 ccm n/50 $Na_2S_2O_3$

22,44
— 11,84

10,60 : 5 = 2,12 : 2,45 = 0,865 mgr Fett in 0,1 ccm Blut =
= 865 mgr%

In der nachfolgenden Tabelle sind einige Analysenergebnisse nach der beschriebenen Methode und gravimetrische Bestimmungen gegenübergestellt. Die gravimetrische Fettbestimmung im Blute gibt selbstredend höhere Werte, die Abweichungen betragen aber etwa — 5%, welche u. a. dadurch bedingt sind, daß bei der gravimetrischen Bestimmung sozusagen ein Rohextrakt gewogen wird.

Tabelle.

Gravim. Bestimmung		Mikrobestimmung	
aus 35 ccm Blut	396,5 mgr%	aus 0,1 ccm Blut	366,1 mgr%
30 ccm Blut	576,9 mgr%	0,1 ccm Blut	530,7 mgr%
20 ccm Blut	825,0 mgr%	0,1 ccm Blut	816,2 mgr%
20 ccm Blut	462,0 mgr%	0,1 ccm Blut	448,9 mgr%
50 ccm Blut	336,1 mgr%	0,1 ccm Blut	306,1 mgr%
30 ccm Blut	514,3 mgr%	0,1 ccm Blut	500,0 mgr%
40 ccm Blut	673,2 mgr%	0,1 ccm Blut	650,4 mgr%
30 ccm Blut	710,0 mgr%	0,1 ccm Blut	700,0 mgr%

Herrn Dipl.-Ing. Chem. J. ERDÖS danke ich auch an dieser Stelle für wertvolle Hinweise.

Determination of Traces of Ferric Iron, as in Blood Serum.[1])

By

J. Dubnoff and Paul L. Kirk.

From the Division of Biochemistry, University of California Medical School, Berkely.

(Eingelangt am 6. Dezember 1935.)

Within the past few years, the role of non-hemoglobin iron in blood has assumed considerable importance, largely due to the work of G. Barkan [2], O. Warburg [3], and others [4, 5, 6, 7]. This iron has always been found in the ferric state. Also, iron is so common a contaminant of chemical and biological systems, that the determination of traces of this element is of considerable importance.

With the exception of the catalytic method used by Warburg [3], and the titanous chloride titration with thiocyanate indicator as used by Langer [4], nearly all the available data on the direct determination of non-hemoglobin iron in blood have been obtained by use of the colorimetric thiocyanate method. Only a portion of the non-hemoglobin iron is found in the serum. For the minute quantities of iron present in serum, Langer's simple titanous chloride titration has been found of no value due to the inadequate protection from air, and the very indistinct endpoint obtained when the iron is of the magnitude of about 1 part per mil-

[1]) Aided by a grant from the Research Board of the University of California.

[2]) Ztschr. physiol. Chem. **171**, 179 (1927); **171**, 194 (1927); **216**, 1 (1933); **221**, 241 (1933). — Klin. Wschr. **11**, 598 (1932); **11**, 1050 (1932).

[3]) Biochem. Ztschr. **187**, 255 (1927); **190**, 143 (1927).

[4]) Langer, A., Biochem. Ztschr. **242**, 316 (1931).

[5]) Locke, A., Main, E. R., and Rosbash, D. O., J. Clin. Investigation **11**, 527 (1932).

[6]) Rhecker, H. H., and Winters, M. E., Amer. Journ. Physiol. **92**, 196 (1930).

[7]) Guthmann, R., Brückner, M. A., Ehrenstein, and Wagner, H., Arch. Gynäkol. **147**, 469 (1931).

lion, as in serum. Evidence has been obtained in this laboratory and elsewhere that phosphates and certain other materials interfered with the production of maximum color in known iron solutions when the colorimetric thiocyanate method was used. This fact was supported by the findings of C. V. SMYTHE and C. L. A. SCHMIDT [8] and by the evidence of W. D. MCFARLANE [9] who found the titration method with titanous salts in many respects preferable to the colorimetric method. It will be shown in this paper that MCFARLANE underestimated the possibilities of the titanous titration, though his conclusions in other respects are confirmed by this investigation. As will be shown later, another hitherto unnoticed difficulty is inherent in the thiocyanate method when it is applied to minute concentrations of iron.

The thioglycollic acid colorimetric method, originally introduced by E. LYONS [10] has been found to be insufficiently sensitive for studies of serum iron or iron solutions of similar concentrations. J. F. KING and F. H HOWARD [11] determined total blood iron by use of potentiometric titration with titanous salt, as did MCFARLANE [9]. L. PINCUSSEN and W. ROMAN [12] titrated similarly with titanous solution but determined the endpoint by the disappearance of the color with added thiocyanate. Many other procedures have been used for total blood iron, but are not sufficiently sensitive or accurate for serum iron.

From these considerations and various preliminary studies that were carried out, it appeared that a differential electrometric titration using titanous chloride offered the best possibility for the determination of minute traces of iron, such as are found in blood serum. The results of a study of this method are reported here and shown to have certain advantages over other methods.

Experimental.

Since this method was developed with a view to the determination of serum iron which, according to BARKAN and others, has

[8] Journ. Biol. Chem. **88**, 241 (1930).
[9] Biochem. Ztschr. **26**, 1034 (1932).
[10] Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 1916 (1927).
[11] Journ. Biol. Chem. **75**, 27 (1927).
[12] Biochem. Ztschr. **231**, 54 (1931).

a concentration of approximately one part per million, the experimental details were adjusted to determine the amount of iron normally contained in 2 to 5 ml of serum, i. e., about 2 to 5 γ. Even with the use of a fine capillary burette, this necessitated using quite dilute titrating solution. A further requirement is that all auxiliary reagents be absolutely iron free. Accordingly, all such reagents were thoroughly tested for presence of iron and, if necessary, were specially purified to eliminate any iron contamination.

For the electrometric titration, the following reagents were used:

1. Stock solutions of ferric salts, exactly 0,001 N, were made by various procedures and checked against each other. Usually, a carefully weighed sample of pure iron wire was dissolved in iron free hydrochloric acid and oxidized to the ferric state, or a weighed sample of purified ferrous ammonium sulfate was oxidized with permanganate or other oxidizing agent, the excess of which was removed.

2. Dilute ferric iron standards. Each day a sample of stock solution was diluted with iron free 0,5 per cent hydrochloric acid to exactly 0,00002 N for standardization of titanous chloride solution. So dilute a solution was quite unstable, showing considerable diminution of ferric ion in a few days.

3. Titanous chloride solution. This reagent was prepared by drawing into the evacuated stock bottle a convenient amount of boiled, iron free 0,5 per cent hydrochloric acid followed by sufficient 20 per cent titanous chloride solution to make an approximately 0,002 N solution. Properly protected from all traces of atmospheric oxygen, this solution remained constant for several days.

4. Potassium thiocyanate solution. This was made by dissolving pure potassium thiocyanate in sufficient distilled water to make a 10 per cent solution.

5. Trichloracetic acid solution. Sufficient iron-free trichloracetic acid was dissolved in water to yield a 10 per cent solution. This reagent was especially likely to contain appreciable amounts of iron, and had to be carefully purified by distillation of the trichloracetic acid.

Apparatus:—

The apparatus consisted of (a) a differential electrometric titration vessel shown in Figure 1, connected to a galvanometer with a sensitivity of 25 microvolts per millimeter, through a tapping key and variable resistance; (b) a capillary burette somewhat modified from that described by K. Linderström-Lang and H. Holter [13]; and (c) a nitrogen purifying train attached to a tank of compressed nitrogen.

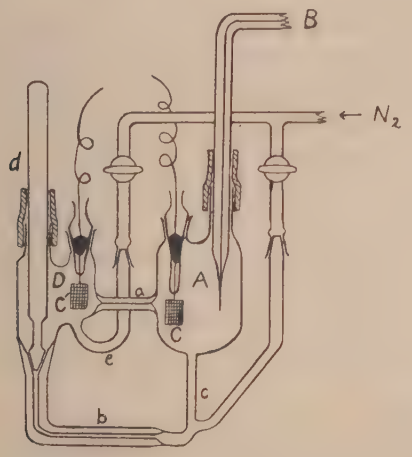


Fig. 1.

(a) The differential titration vessel shown in Figure 1 consisted of a reaction chamber *A* into which was inserted the tip of the capillary burette *B* and one of a pair of similar bright platinum electrodes *C*. *D* was a retarded chamber containing electrode *C'* and was attached to *A* by a horizontal capillary *a*, and a second capillary *b*. The latter was attached to a modified D. A. MacInnes and M. Dole [14] gas lift pump *c*. Flow of solution through *c* was controlled by the ground plunger *d*. With *d* raised, nitrogen entering *c* served to mix the contents of *A* and *D* by providing a circulation and stirring of the entire contents of the vessel.

[13] Ztschr. physiol. Chem. **201**, 9 (1931).

[14] Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1119 (1929).

With *d* seated, the solution did not circulate or mix between *A* and *D* and entering nitrogen served only to stir the contents of *A*. A further supply of nitrogen was admitted at all times through *e* to stir the contents of *D*. This was found to be essential for obtaining steady galvanometer readings. Rubber connections around the burette stem and plunger contained fine slits to provide for escape of nitrogen entering the vessel.

The total capacity of the titration vessel was somewhat over 5 ml.

(b) The capillary burette consisted of a vertical calibrated capillary glass tube bent over and down at the top and terminating in a drawn tip which was inserted in the solution being titrated. The burette contained pure mercury controlled by a steel plunger device previously described by P. L. Kirk [15]. Below the 0 mark on the burette was sealed the end of a capillary siphon, containing a stopcock. This connected with a stock titanous chloride bottle mounted a little higher than the top of the burette. The calibration scale on the upright capillary was marked in 0,05 inch minor divisions, ten of which constituted one major division and corresponded with 2,65 λ [15] of solution. One minor division corresponded to 0,265 λ.

(c) The contents of the titration vessel, burette, and stock bottle were constantly protected from atmospheric oxidation by oxygen-free nitrogen gas. This was obtained by passing commercial compressed nitrogen through a quartz tube containing reduced copper made by hydrogen reduction of wire-form copper oxide. The tube was heated in an electric furnace to 700—750° C. Other methods of removing oxygen, e. g., washing through alkaline pyrogallol, molten yellow phosphorus, etc., were not satisfactory. This corresponded to the findings of D. A. MacInnes and J. A. Cowperthwaite [16].

Method:—

A sample of not more than about 5 ml. of the ferric iron containing solution was placed in the detached titration vessel. The sample was made distinctly acid but not more than 1 N in HCl.

---

[15] Mikrochemie **14**, 1 (1933).

[16] Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 555 (1931).

If necessary, the volume was increased with distilled water or dilute acid until the electrodes were covered, viz., to about 5 ml.

The mercury in the burette was then lowered below the entrance of the capillary siphon from the stock bottle, and the stopcock was opened allowing the burette to fill and drain out at the tip into a waste vessel. After removal of any titanous chloride that might have been oxidized by air in the burette, the stopcock was closed, the mercury adjusted to the 0 mark, and the burette tip wiped with cotton. The titration vessel was then attached to the burette, carefully seating the lubricated ground joints connecting it with the nitrogen line. The stopcocks controlling the nitrogen supply were then opened to give a moderate rate of bubbling

Fig. 2.

through both compartments of the vessel. The plunger *d* was raised and solution allowed to circulate and mix until closing the galvanometer contact caused little or no deflection. After 0,5 hour of gas sweeping, the plunger was lowered and titanous chloride added until the galvanometer deflection started to increase rapidly on closing the key, as shown by the first curve of Figure 2. The solution was then mixed by raising the plunger. With the plunger closed, equal increments of 1 major division were then added, followed in each case by reading of the galvanometer deflection, and then by mixing.

The galvanometer deflections were plotted against the burette readings. The typical curve is shown in Figure 2, the first portion representing the early addition before adding increments, and the second portion representing the final determination of the endpoint.

The reaction of titanous chloride with ferric ion is slow at room temperature and care must be taken not to pass the endpoint before beginning to add the reagent in small increments. If, after addition of an increment, the galvanometer deflection reaches a maximum and drops off, it indicates either that the plunger is not well seated, or that oxygen is present in the nitrogen supply. In the latter case no correct endpoint can ever be reached. Reoxidation of ferrous ion by oxygen impurity will also prevent a sharp drop in the curve after reaching the endpoint.

Endpoint determination:—

In order to determine the endpoint, the number of increments added were plotted against the galvanometer deflections. This produced a sharp peak in the vicinity of the endpoint. The burette reading at this point was taken, and from this was subtracted 0,5 increment to obtain the correct endpoint for the particular conditions existing in this investigation. The reason for this correction is discussed in the next section.

Results.

Endpoint correction:—

In plotting the data of a differential titration, the sharp peak of the curve is usually taken as the true endpoint. That this may not be correct may be shown by a consideration of Figure 3. Part A shows the usual type of potentiometric titration curve, where the E.M.F. is plotted against increasing additions of the titrating reagent. In determining the endpoint differentially, adding increments d—e and e—f, the measured deflection represents approximately the difference in E.M.F. between points d and e on the one hand, and e and f on the other, and are plotted as though they occurred at points e and f. If these deflections are equal, the endpoint by plotting is midway between e and f as shown in part B of Figure 3. The true endpoint is at e, 0,5 increment sooner than indicated on the graph.

This consideration assumes that the retarded portion of the solution is small with respect to the main portion being titrated, as was the case in this investigation. If these portions were exactly equal, the true endpoint would actually be at the peak of the curve as is usually assumed.

To demonstrate experimentally that under the conditions of these titrations, a correction of 0,5 increment should be subtracted from the plotted endpoint, the following data of Table I were obtained.

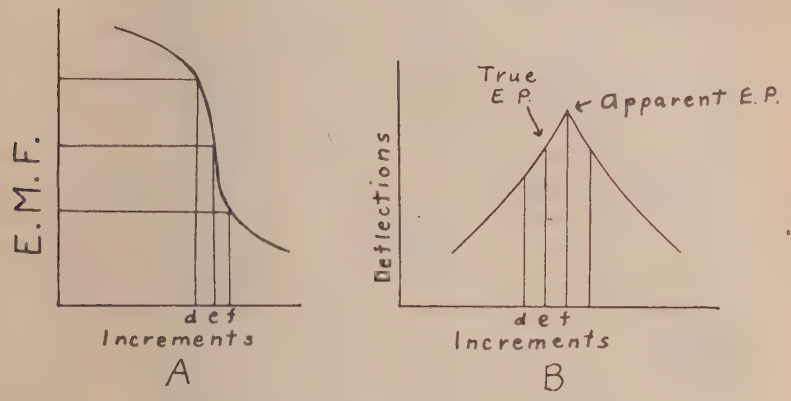


Fig. 3.

Table I.

Titration of 0,00002 N Ferric Ion.

Sample ml.	Titanous chloride added Burette divisions	Galvanometer deflec ions	Endpoint by plotting Divisions	Corrected endpoint Divisions
2	3	5		
	4	20	4,0	3,5
	5	6		
4	6	3,5		
	7	14		
	8	13	7,5	7,0
	9	5		

The data of Table I verify the considerations given above, and in all following data, the correction of 0,5 increment has been subtracted.

The results of titrating varying quantities of standard solutions containing ferric iron are given in Table II. Each series represents a different titanous chloride solution whose strength can be determined only by titration of known quantities of iron. In these titrations no thiocyanate was added to the iron solutions.

Table II.
Ferric Iron Titrations in Standard Solutions.

Sample Ferric solutions		Iron	Titanous chloride used		Titanous chloride used/ml. iron soln.	Deviation from mean
ml.	Normality	γ	λ		λ/ml.	%
Series I.						
5	0,0000179	5,10	27,03		5,41	+0,7
			26,50		5,30	−1,3
			27,03		5,41	+0,7
			26,77		5,35	−0,4
			26,77		5,35	−0,4
				Mean	5,37	
Series II.						
2	0,00002	2,23	9,28		4,64	+0,4
4		4,46	18,55		4,64	+0,4
			18,55		4,64	+0,4
			18,29		4,57	−1,1
				Mean	4,62	
Series III.						
4	0,00002	4,46	22,53		5,63	+0,4
5		5,58	28,09		5,62	+0,2
4		4,46	22,26		5,57	−0,7
				Mean	5,61	
Series IV.						
5	0,00002	5,58	55,12		11,02	−0,2
			55,12		11,02	−0,2
2		2,23	21,73		10,87	−1,5
4		4,46	45,05		11,26	+2,0
5		5,58	55,65		11,13	+0,8
			55,12		11,02	−0,2
			55,12		11,02	−0,2
			55,12		11,02	−0,2
2		2,23	22,26		11,13	+0,8
			22,00		11,00	−0,4
			22,00		11,00	−0,4
			22,00		11,00	−0,4
				Mean	11,04	
Series V.						
2		2,23	23,85		11,93	+0,6
			23,85		11,93	+0,6
4		4,46	47,44		11,86	0
2		2,23	23,32		11,66	−1,7
			23,85		11,93	+0,6
				Mean	11,86	

It is readily seen that the values obtained were entirely reproducible. Since the samples averaged about 2 to 5 γ of Fe^{+++}, the accuracy is entirely satisfactory and decidedly better than is obtainable by use of the colorimetric thiocyanate method as will be shown later.

In the potentiometric titration of ferric iron it is common practice to add thiocyanate to the solution. This increases the endpoint deflections and appears to catalyse the reduction of iron. W. M. Thornton, Jr. and J. R. Sadusk [17], observed that there was a decrease in titer when potassium thiocyanate was added, particularly at raised temperatures, and somewhat dependent on the concentration of thiocyanate. In the minute concentration of iron used in this experiment, this effect was so large that thiocyanate was added only when absolutely necessary, i. e., in the determination of blood serum iron. The data in Table III indicate the effect of thiocyanate on the amount of titanous chloride used. The titrations were performed at room temperature. In all cases, the sample consisted of 5 ml. of 0,00002 N ferric iron solution in 0,5 per cent hydrochloric acid, to which was added 1 ml. of 10 per cent potassium thiocyanate solution. The samples were swept for the times indicated before titrating.

Table III.

Effect of Thiocyanate on the Titration.

Time of gas sweeping before beginning titration	Titanous chloride used	Loss
Minutes	λ	%
2	13,25	0
5	13,25	0
15	11,93	10
30	10,60	20
30	10,60	20
60	10,33	22
24-hours	5,30	60

That the apparent loss of ferric ion in the solution on standing with potassium thiocyanate is due to reduction by the thiocyanate, is indicated by the following results in which the same samples were used as in Table III.

[17] Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 4, 240 (1932).

1. If the solution of ferric ion and potassium thiocyanate was heated a few minutes at 50° C., the color completely disappeared.
2. If the solution was allowed to stand at room temperature, the color faded.
3. If the solution was swept with pure nitrogen for an hour, there was a decrease in ferric ion amounting to 19 per cent measured colorimetrically against a fresh standard. This agreed closely with the corresponding decrease of 22 per cent as determined by titanous chloride titration.
4. In all the above cases, the full color was restored completely by addition of an oxidizing agent such as dichromate.

Probably the only assumption which completely explains the above facts is that thiocyanate has a definite reducing action on ferric iron, which becomes quite appreciable in those cases which involve only traces of iron initially.

It was found that for some as yet obscure reason, the titration of the iron in trichloracetic acid filtrate of blood serum was not possible without the addition of thiocyanate. Other materials known to form complexes with ferric ion were added without any beneficial results. These included Rochelle salt, phosphoric acid, and citric acid. Since the reducing action of thiocyanate was recognized, this factor was standardized by adding in all cases 2 ml. of 10 per cent potassium thiocyanate solution to the sample; sweeping the solution with nitrogen for exactly 0,5 hour and titrating immediately. The titanous chloride solution was standardized against standard iron solutions by the same standardized procedure, i. e., the samples contained the same amount of thiocyanate, and were swept the same amount of time before titration.

Serum filtrates were made by adding 1 part of beef serum to 2 parts of 10 per cent trichloracetic acid solution, followed by titration. The results of the determinations of iron in these filtrates are shown in Table IV.

Table IV.

Ferric Iron Determination in Beef Serum Filtrates *.

Sample Serum Filtrate	Titanous Chloride used-0,00250 N	Titanous Chloride used/ml. Filtrate	Deviation from Mean
ml.	λ	λ	%
Series I			
2	14,58	7,29	— 0,5
	14,58	7,29	— 0,5
	14,58	7,29	— 0,5
	15,11	7,55	+ 3,0
	14,58	7,29	— 0,5
	14,58	7,29	— 0,5
4	29,15	7,29	— 0,5
		Mean 7,33	
Series II			
0 (with 4 ml. of	17,23		
0,00002 N Fe^{+++} added)	17,23		
4 (no added iron)	9,81	2,45	— 0,8
	10,07	2,52	+ 2,0
	9,81	2,45	— 0,8
4 (with 4 ml. of	27,03	2,45	— 0,8
0,00002 N Fe^{+++} added)		Mean 2,49	

It appears that the somewhat arbitrary standardization of the method to eliminate the difficulties caused by addition of thiocyanate was successful, as indicated by the reproducibility of the results, and by the quantitative recovery of added iron. The amount of iron found in serum, viz., 1,02 γ per ml. of filtrate, is within the range reported previously by BARKAN [2] and others. It is somewhat higher than the average of previous data as is probably to be expected, since nearly all of these data were obtained with the colorimetric thiocyanate method.

As was pointed out above, many things are known to cause interference with the color produced by ferric ion and thiocyanate. This, in conjunction with the comparatively rapid reduction of small amounts of iron by the thiocyanate, indicates that the colorimetric method should yield low results. In addition to this, it is nearly impossible to obtain sufficient depth of color for an accurate comparison. Even when the color was extracted, it was not particularly intense with these amounts of iron.

* Filtrates were made by deproteinizing 1 part of beef serum with 2 parts of 10% trichloracetic acid.

One experiment was performed to determine the applicability of the colorimetric method when applied to serum iron. The color was extracted in all cases by ether using continuous shaking for 2 minutes. The data are shown in Table V.

Table V.

Colorimetric Determination of Serum Iron.

	Standard	Test Solution
I.		
	4 ml. Fe^{+++} solution (4,4 γ)	4 ml. 1 : 2 Trichloracetic serum filtrate
	2 ml. 10% KSCN solution	2 ml. 10% KSCN solution

$$\frac{10}{30} \times 4{,}4 = 1{,}46\ \gamma \text{ Fe in filtrate.}$$

II.		
	4 ml. Fe^{+++} solution (4,4 γ)	4 ml. 1 : 2 Trichloracetic serum filtrate
	4 ml. water	4 ml. Fe^{+++} solution (4,4 γ)
	2 ml. 10% KSCN solution	2 ml. 10% KSCN solution

$$\frac{30}{28} \times 4{,}4 = 4{,}71\ \gamma \text{ found}$$

$$1{,}46\ \gamma + 4{,}40\ \gamma = 5{,}86\ \gamma \text{ calc.}$$

$$1{,}15\ \gamma \text{ loss} = 20{,}3\%.$$

While the data of Table V are not extensive, they definitely indicate the probability of considerable losses in determinations made by the colorimetric thiocyanate method, even when extraction of the color is employed.

Ferric iron present in serum is almost certainly carried for the most part in the form of protein complexes. The question whether any iron exists in a diffusible or ultrafilterable form was briefly explored.

Beef blood serum, without any addition of acid, was ultrafiltered through collodion membranes which retained all the protein. The iron present, if any, was too dilute to titrate directly. Known amounts of iron added to the ultrafiltrate and titrated gave some indication of a possible trace of ultrafilterable iron. The data are shown in Table VI.

Table VI.

Titration of Serum Ultrafiltrate.

Sample	Total titration Titanous chloride Solution	Total titration — titration of added iron	Difference/ml. o ultrafiltrate, as $TiCl_3$ soln.
	λ	λ	λ
3 ml. 0,00002 N Fe^{+++}	10,60		
1 ml. serum ultrafiltrate + 3 ml. 0,00002 N Fe^{+++}	10,86	0,26	0,26
2 ml. serum ultrafiltrate + 1 ml. 0,0002 N Fe^{+++}	3,98	0,45	0.23

The data of Table VI appear to indicate a very low but consistent residue of iron not in combination with the protein of blood serum. The values found are only slightly greater than the experimental error and must be interpreted with caution. The iron present in the ultrafiltrate was insufficient to yield a color with thiocyanate.

It is felt that the evidence for such an iron fraction in serum ultrafiltrate is sufficiently strong to justify further investigation, which is, however, not within the scope of this paper.

Summary.

A differential electrometric method for titration of from 2 to 5 γ of ferric iron in a concentration of about 1 part per million is described.

The method is, in general, accurate to a few tenths of a per cent.

The application of the method to the titration of the iron of blood serum is developed.

Über die Bildung von Kalium-Eugenolat-Kristallen bei Untersuchung von Pflanzenaschen in Nelkenöl.[1])

Von

Hariklia Tzoni

(Athen).

Aus der Biologischen Versuchsanstalt der Akademie der Wissenschaften, Wien.

(Eingelangt am 13. Dezember 1935.)

Im Anschluß an die Veröffentlichung von F. Molisch[2], der erneut darauf hingewiesen und gezeigt hat, daß die Aschen vieler Pflanzen ganz charakteristische Struktureigentümlichkeiten besitzen, und daß das Aschenbild mit Vorteil in den Dienst der Diagnose gestellt werden kann, sind in der Folgezeit zahlreiche erfolgreiche einschlägige Arbeiten erschienen. Gleichzeitig damit hat auch die methodische Seite der Aschenuntersuchungen manche Ausgestaltung und Verbesserung erfahren[3]. Zur mikroskopischen Untersuchung von Gesamtaschenbildern eignen sich als Untersuchungsflüssigkeiten vor allem stark lichtbrechende Medien. Sind Dauerpräparate erwünscht, so erfolgt Einschluß der Asche in Canada-Balsam, während für vorübergehende Beobachtungspräparate meist Anilin oder Phenol gewählt wird; man ist jedoch an diese durchaus nicht gebunden.

Bei der Untersuchung verschiedener Blattaschen in verschiedenen Medien zeigte sich in Präparaten mit Nelkenöl als Untersuchungsflüssigkeit eine auffallende Erscheinung. Nach einigen Stunden

---

[1] Eine vorläufige Mitteilung über diese Arbeit erschien unter dem gleichen Titel (Mitt. a. d. Biolog. Versuchsanstalt d. Akademie d. Wiss. Wien; Bot. Abt., Vorstand L. Portheim, Nr. 240) im Anzeiger d. Akad. d. Wiss. in Wien vom 12. Dezember 1935.

[2] Vgl. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl. Abt. I, **129**, 261 (1930).

[3] J. Kisser, Methodik d. Herstellung pflanzlicher Aschenbilder etc. Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden, hg. v. E. Abderhalden, Abt. XI, IV 193 (1931).

oder spätestens nach einem Tage traten bei einzelnen Pflanzenarten in der Blattasche an bestimmten Stellen, meist in und längs der Blattnerven und besonders reichlich in den von Haupt- und Seitennerven gebildeten Zwickeln stark lichtbrechende, kleinere oder größere gut ausgebildete Kristalle auf, die vielfach dichte Kristallhaufen, oft eine Art Kristallbrei, bildeten. Die nähere Untersuchung dieser Kristalle ergab, daß hier Kalium-Eugenolat vorlag, das sich bei der Einwirkung des Nelkenöls auf das in der Asche vorhandene Kaliumkarbonat bildet. Die Kristalle stimmen in ihrem Verhalten auch vollkommen mit jenen überein, die beim Zusammenbringen von reinem trockenen Kaliumkarbonat mit Nelkenöl oder einer gesättigten wässerigen Lösung von Kalilauge mit Nelkenöl entstehen; letztere Reaktion wird ja unter anderem auch zum histochemischen Nachweis von Eugenol [4] verwendet. Der Eintritt dieser Reaktion nach Einlegen von Pflanzenaschen in Nelkenöl ist verständlich, da der Kaligehalt der Laubblätter regelmäßig ein sehr hoher ist und etwa 30—50% der Reinasche ausmacht [5].

Umso auffallender war es daher, daß bei einigen Freilandpflanzen, wenn zu verschiedenen Zeiten die Blattaschen in Nelkenöl untersucht wurden, die Menge der auftretenden Kristalle sehr wechselte, anderseits nicht bei allen Pflanzen in den Blattaschen sich diese Kristalle zeigten. Was den ersteren Punkt betrifft, so wurde er nicht weiter verfolgt, obwohl die Unterschiede sehr auffallend waren. Inzwischen erschien eine Veröffentlichung von Th. Lausberg [6], aus der hervorgeht, daß bei Benetzung der Blätter durch Regen, Nebel oder Tau große Mengen von Kalisalzen durch kutikuläre Exkretion von den Blättern abgegeben werden und es erscheint sehr wahrscheinlich, daß der wechselnde Ausfall der Reaktion in den Blattaschen mit dieser Erscheinung zusammenhängt; dies umso mehr, als das Frühjahr dieses Jahres, in dem diese Versuche durchgeführt wurden, sehr niederschlagsreich war. Unerklärlich blieb jedoch der zweite Punkt, daß sich auch bei wiederholter Prüfung von Blattaschen gewisser Pflanzen keine

[4] Vgl. F. Molisch, Mikrochemie der Pflanze. 3. Aufl. Jena 1923.

[5] Vgl. Fr. Czapek, Biochemie der Pflanzen. 2. Aufl. Jena 1920, Bd. 2, S. 432 ff.

[6] Jahrb. f. wissensch. Botanik 81, 769 (1935).

Kalium-Eugenolat-Kirstalle bildeten, obwohl nach dem Ausfall der mikrochemischen Prüfung Kalium in den intakten Blättern in reichlicher Menge vorhanden war. An der Unempfindlichkeit der Reaktion selbst konnte dies nicht liegen, da Nelkenöl schon mit sehr geringen Mengen von Kaliumkarbonat reagiert, wenn auch diese Reaktion nicht so empfindlich ist, daß man sie als eine empfindliche Reaktion auf Kaliumkarbonat ansprechen könnte. Von den untersuchten Pflanzen zeigten positives Ergebnis die Blätter von: *Salvia horminium*, *Mentha sp.*, *Centaurea montana*, *Tolmiea menziesii*, *Ficus carica*, *Perescia speciosa*, *Chelidonium majus*, *Rosa sp.*, *Pirus communis*, *Prunus cerasus*, *Ulmus glabra*, *Ornithogalum caudatum* und *Iris germanica;* hingegen negatives Ergebnis die Blätter von: *Pentastemon barbatus*, *Heuchera sanguinea*, *Viscaria viscosa*, *Plectranthus fruticosus*, *Evonymus japonica*, *Curculigo capitulata*, *Galtonia candicans*, *Callisia repens*, *Oplismenus imbecillis* und *Saccharum officinarum*. Obwohl bei den einzelnen Pflanzen zu verschiedensten Zeiten von verschiedenen Exemplaren Proben von Blättern verascht und untersucht wurden, war das Ergebnis stets das gleiche. Nur bei *Ulmus* waren einmal keine, dann wieder reichliche Kalium-Eugenolat-Kristalle längs der stärkeren Blattnerven zu finden, ebenso war auch bei Chelidonium das Bild sehr wechselnd.

Daß nun trotz des Vorhandenseins von Kaliumsalzen die Kristallbildung in den Blattaschen in Nelkenöl ausblieb, konnte einerseits mit der Dauer der Veraschung, andererseits mit der Anwesenheit gewisser, die Kristallbildung verhindernder Stoffe zusammenhängen. Deshalb wurden zunächst verschiedene Blattaschen verschieden lange Zeit in Veraschungstellerchen aus Nickel oder Aluminium geglüht und dann erst in Nelkenöl übertragen. So wurden Blätter von *Pentastemon barbatus* 30, 50 und 70 Minuten lang geglüht; trotzdem war die Asche nicht weiß zu bekommen und in Nelkenöl waren auch im Verlaufe von mehreren Tagen keine K-Eugenolat-Kristalle festzustellen. Ebenso fehlten solche auch bei verschieden lang geglühten Aschen von *Heuchera sanguinea* und *Viscaria viscosa*. Sie waren jedoch unverändert reichlich vorhanden in den Blattaschen von *Centaurea montana*, gleichgültig, ob durch 20, 40 oder 60 Minuten geglüht wurde und ebenso bei *Iris germanica;* selbst ein Glühen durch 6 Stunden

beeinträchtigte die nachträgliche Kristallbildung in Nelkenöl nicht.

Das Ausbleiben der Kalium-Eugenolat-Kristalle konnte demnach nicht an der Dauer des Veraschens liegen, weshalb an die Gegenwart störender Stoffe zu denken war. Kalksalze konnten hiebei kaum in Betracht kommen, da viele Blätter trotz reichlichen Gehaltes an Ca-Oxalat, bezw. ihrer Aschen an Ca-Karbonat reichlich K-Eugenolat-Kristalle bildeten, wie z. B. *Iris germanica*, *Tolmiea menziesii*, *Peireskia speciosa*, *Prunus cerasus*, *Pirus communis* u. a. Auch zeigten besondere Versuche, daß die Bildung von K-Eugenolat nicht gestört wird, wenn man Gemische gleicher Teile K_2CO_3 und $CaCO_3$ mit Nelkenöl zusammenbringt, ebensowenig erfolgte eine Störung durch andere Karbonate (Na_2CO_3, $MgCO_3$ oder $MnCO_3$); ferner auch nicht, wenn Blätter der Birne mit pulversiertem $CaCO_3$ eingestäubt und dann verascht wurden oder wenn die Blätter in der Reibschale zerrieben, dann der Gewebebrei auf Stücke reinen Filterpapiers aufgestrichen, pulverisiertes $CaCO_3$ in wechselnder Menge zugesetzt und dann das ganze verascht wurde. Die Zusatzmengen waren hiebei in den einzelnen Versuchen verschieden und betrugen bis zu 50% des Gesamtaschengehaltes der zu Brei verarbeiteten Blattstücke. Bei Versuchen mit solchen künstlichen Zusätzen ist stets zu berücksichtigen, daß infolge der Vermehrung der Aschensubstanzen nunmehr die K-Eugenolat-Kristalle oft verdeckt sein können oder im Falle der Veraschung eines Gewebebreies mit Zusätzen die Kristalle weniger dicht beisammen liegen und spärlicher erscheinen. Genaue mikroskopische Prüfung ist in solchen Fällen daher unerläßlich.

Von jenen Mineralstoffen, die sich wenigstens bei gewissen Pflanzen in reichlicher Menge finden, ist noch die Kieselsäure zu nennen. Von dieser sind in der Tat ernstliche Störungen der Reaktion zu erwarten. Schon H. v. Mohl [7] hat darauf aufmerksam gemacht, daß bei direktem Veraschen von Pflanzengeweben die Kieselsäure leicht mit den im Gewebe vorhandenen Alkalien und Erden zusammenschmilzt und auch in der Folgezeit wurde darauf wiederholt hingewiesen, vgl. die Darstellung bei Kisser (loc. cit.). Kommt es zu solchen Schmelzungen, so wird das in der Asche vorhandene Kalium zum großen Teil wenigstens dem direkten

[7] Botan. Ztg. **19**, 209 (1861).

Nachweis entzogen und das Ausbleiben der Bildung von K-Eugenolat-Kristallen wäre dadurch erklärt. Bezeichnenderweise lassen sich die Blätter jener Pflanzen, bei denen die spätere Kristallbildung in der Asche ausblieb, nur sehr schwer veraschen, die Asche ist auch durch langandauerndes Glühen nicht weiß zu bekommen, was von vorneherein schon auf einen großen Kieselsäuregehalt hinweist und von manchen ist ja der Kieselsäurereichtum allgemein bekannt, wie von *Pentastemon barbatus, Callisia repens, Oplismenus imbecillis, Saccharum officinarum* u. a. Durch Auslaugen der Asche mit Salzsäure und Untersuchung des Rückstandes in Phenol ließ sich leicht ein Bild über vorhandene Verkieselungen gewinnen. Zur experimentellen Prüfung der Annahme von der Rolle der Kieselsäure im vorliegenden Falle wurde untersucht, ob Zusätze von Kieselsäure zu Blattbrei, der normalerweise nach Veraschung und Behandlung mit Nelkenöl reichliche Kristalle zeigte, die Kristallbildung verhindert werden kann. Hauptsächlich wurde dabei mit Birnenblättern gearbeitet, die stets ein sehr geeignetes Material darstellten. Blattstücke gleicher Größe wurden jeweils in der Reibschale zu einem homogenen Brei zerrieben und dann der Blattbrei zum Teil mit $CaCO_3$, zum Teil mit Kieselsäure in Form von feinst gepulvertem Kieselgur und zum Teil mit einem Gemisch von gleichen Teilen von $CaCO_3$ und Kieselgur versetzt, wobei die Zusatzmengen bis zur Hälfte des Aschengehaltes der Proben betrug. Der Blattbrei wurde dann auf chemisch reines Filtrierpapier aufgestrichen, mit diesem verascht, in dünner Schicht auf den Objektträger ausgebreitet und mit Nelkenöl versetzt. Durchgehend zeigte sich, daß durch Zusatz von $CaCO_3$ allein die Bildung der K-Eugenolat-Kristalle kaum beeinflußt wird, hingegen sehr stark, oft bis zum vollständigen Verschwinden durch Zusatz von SiO_2 oder dieser gemischt mit $CaCO_3$. Ergänzend muß dazu noch bemerkt werden, daß die Asche der Birnenblätter an und für sich schon durch das Vorkommen von Ca-Oxalat sehr reich an $CaCO_3$ ist. Das gleiche war festzustellen, wenn $CaCO_3$, K_2CO_3 und SiO_2 in reiner Substanz zusammengebracht und dann unter den gleichen Verhältnissen wie die Blattaschen geglüht wurde. Daraus ergibt sich, daß das Ausbleiben der Bildung von K-Eugenolat-Kristallen nach Übertragen von Blattaschen in Nelkenöl trotz der Gegenwart reichlicher Kaliummengen im intakten

Blatt auf Schmelzungen vorhandener Kieselsäure mit Kali- und Kalksalzen beruht. Man wird daher bei pflanzlichen Aschenpräparaten doch auf solche Schmelzungen, auf die seinerzeit H. v. MOHL mit solchem Nachdruck aufmerksam gemacht hat, achten müssen, vorausgesetzt, daß durch sie die morphologischen Strukturen wichtiger Aschenbestandteile eine störende Veränderung erfahren. Das scheint aber nach unseren Beobachtungen doch kaum in nennenswerter Weise der Fall zu sein. Vielmehr spricht das Auftreten ausgedehnter amorpher körniger Platten in den Aschen dafür, daß an den Schmelzungen in erster Linie feinst verteilte Kieselsäure im Gewebe beteiligt ist und nicht die kompakten geformten Kieselkörper oder die derben Membranverkieselungen.

Herrn Prof. Dr. J. KISSER sei auch an dieser Stelle für seine Unterstützung bei Durchführung vorliegender Untersuchung herzlichst gedankt.

Eine empfindliche Farbenreaktion der Karbolsäure mit Echtrotsalz B und ihre Verwendung als Tüpfelreaktion.[1])

Von

Yoshio Kondo,

(Nagoya, Japan).

Aus der Biologischen Versuchsanstalt der Akademie der Wissenschaften, Wien.

(Eingelangt am 13. Dezember 1935.)

Im Verlaufe von Untersuchungen über den mikrochemischen Nachweis solcher Phenole, die im pflanzlichen Stoffwechsel aufscheinen, wurden neben Kristallreaktionen auch zahlreiche Farbenreaktionen überprüft. Dabei war das Bestreben vor allem darauf gerichtet, empfindliche und charakteristische Farbenreaktionen zu finden, die auch in Form von Tüpfelreaktionen verwendbar sind.

Zum Nachweis der Phenole wurden u. a. auch die Diazokupplungsreaktionen herangezogen, über deren Verwendung für histologische Zwecke M. Clara[2] jüngst berichtet hat. Aus der Arbeit von Clara war zu entnehmen, daß die Karbolsäure mit Echtrotsalz B eine blutrote Verbindung liefert. Die nähere Beschäftigung mit dieser Reaktion zeigte bald, daß es sich hier um eine außerordentlich empfindliche und eindeutige Reaktion handelt, die mit konzentrierteren Karbolsäurelösungen (z. B. 1 : 100) blutrote Färbungen liefert, während bei sehr verdünnten Lösungen (z. B.

[1] Eine vorläufige Mitteilung über diese Arbeit erschien unter dem gleichen Titel (Mitt. a. d. Biolog. Versuchsanstalt d. Akademie d. Wiss. Wien; Bot. Abt., Vorstand L. Portheim, Nr. 239) im Anzeiger d. Akad. d. Wiss. in Wien Nr. 27.

[2] Zeitschr. f. wissenschaftl. Mikroskopie, **51**, 316—337 (1935).

1 : 100.000) eine organgegelbe Färbung auftritt. Es zeigte sich ferner, daß diese Reaktion bei entsprechender Ausführung auch als Tüpfelreaktion verwendbar ist und in dieser Form den Nachweis von minimalen Phenolspuren in kleinen Flüssigkeitsmengen gestattet.

Das als Reagens verwendete Echtrotsalz B ist ein in fester Form unzersetzt haltbares p-Nitro-o-methoxy-benzol-anti-diazotat, das von der Fa. Dr. K. Hollborn u. Söhne, Leipzig, bezogen werden kann. Die Kuppelung mit Phenol muß unter Eiskühlung durchgeführt werden, am besten in der Weise, daß man die Reagensgläser in Bechergläser mit fein gekörntem Eis, ev. mit Kochsalzzusatz, einstellt. Die wässerige gekühlte Reagenslösung wird mit einer Messerspitze Lithiumkarbonat versetzt, wobei die schwach gelbliche Lösung stärker gelb wird, und hierauf die auf Karbolsäure zu prüfende, ebenfalls eisgekühlte Lösung zugesetzt. Bei Anwesenheit von Karbolsäure tritt je nach der Menge die oben schon erwähnte blutrote bis orangegelbe Färbung ein. Die alkalisch gemachte Reagenslösung ist nur kurze Zeit haltbar, weshalb rasch gearbeitet werden muß.

Zunächst erschien es nötig, die günstigste Konzentration der Reagenslösung zu ermitteln, da sich schon bei orientierenden Versuchen zeigte, daß die Konzentration des Reagens, besonders bei den später noch zu schildernden Tüpfelreaktionen, durchaus nicht gleichgültig ist. Hingegen ist die Menge des Zusatzes von Li_2CO_3 belanglos. Zur Ermittlung der Grenzkonzentration des Nachweises in Form und Eprouvettenreaktion wurden jeweils 3 ccm der Echtrotsalz-B-Lösung mit einer Messerspitze Lithiumkarbonat versetzt und dann 3 ccm der verschieden konzentrierten Karbolsäurelösungen zugesetzt. Echtrotsalz B löst sich in Wasser nur in sehr geringer Menge. 0,05 und 0,1% lösen sich leicht und vollkommen, 0,2% nur schwer und größere Mengen nicht mehr vollständig; 0,4%- und 0,8%ige Lösungen wurden daher mit Alkohol hergestellt. Bei Verwendung einer 0,05%igen Reagenslösung ruft 1—0,1% Karbolsäure-Lösung eine blutrote, 0,01% eine heller rote, 0,001% eine hell orangerote Farbe hervor; 0,0001% zeigt

keine Wirkung mehr. Die Grenzkonzentration für die Karbolsäure wurde mit 0,0003% ermittelt. Bei etwa 0,002% beginnt die rote Farbe in rotorange, bei 0,0008% diese in organge, bei 0,0006% in orangegelb überzugehen und bei 0,0002% ist gegenüber der reinen Reagenslösung (3 ccm Reagens, Li_2CO_3 und Zusatz von 3 ccm Wasser) kein Farbenunterschied mehr wahrzunehmen. Reagenslösungen mit 0,1% verhielten sich ähnlich, nur setzte sich nach Zusatz von Lösungen mit weniger als 0,003% Karbolsäure ein spärlicher Niederschlag ab. Die Grenzkonzentration wurde hier mit 0,0002% ermittelt. Eine 0,2%ige Reagenslösung färbt sich nach Zusatz von 1% Karbolsäurelösung dunkel blutrot, doch setzt sich schon von 0,1% Karbolsäure abwärts ein reichlicher gelblichroter Niederschlag ab, wahrscheinlich nicht verbrauchtes zersetztes Reagens. Dasselbe gilt in noch reichlicherem Maße für die alkoholischen Reagenslösungen (0,4 und 0,8%), die keinen Vorteil brachten. Am besten brauchbar sind demnach 0,05- und 0,1%ige Lösungen von Echtrotsalz, die auch eine ausgezeichnete kolorimetrische Bestimmung geringer Karbolsäuremengen (von etwa 0,01% abwärts) zulassen. Stärker konzentrierte Karbolsäurelösungen ergeben zu dunkle Färbungen und müssen daher in entsprechendem Verhältnis mit Wasser verdünnt und so in den günstigsten Farbenbereich gebracht werden.

Sämtliche in der Eprouvette durchgeführten Farbenreaktionen zeigten auch nach 14 Tagen keine Änderungen ihrer Farben. Umso auffallender war es daher, daß bei Aufbringung der gefärbten Lösungen auf Tüpfelpapier (Schleicher u. Schüll Nr. 601) schon nach ganz kurzer Zeit die Farben verblaßten. Es wurde daher versucht, das gefärbte Reaktionsprodukt auszuschütteln, was jedoch nicht gelang. Wurde nämlich z. B. mit Äther oder Benzol ausgeschüttelt, so verblaßte die anfangs dunkelrote wässerige Schichte, und zwar über organgerot bis zu hellrosa bei Äther oder gelblichrosa bei Benzol, während die Äther- oder Benzolschicht eine hellgelbe Farbe annahm. Wird aber nun starkes Alkali zugesetzt, so nimmt die wässerige Schicht wieder ihre ursprünglich blutrote Farbe an, während die Äther- oder Benzolschicht fast ganz ent-

färbt wird. Durch Salzsäurezusatz tritt wiederum der ursprüngliche Zustand ein. Die Möglichkeit, in entfärbten Lösungen die ursprüngliche Farbe durch starke Alkalien wieder hervorzurufen, erwies sich bei der Auswertung dieser Reaktion als Tüpfelreaktion überaus wertvoll.

Die Ausführung der Tüpfelreaktionen. Werden die mit den früher genannten Reagenslösungen (0,05%, 0,1% und 0,2% wässerig und 0,4% und 0,8% alkoholisch) nach wechselndem Karbolsäurezusatz erhaltenen Farblösungen auf Tüpfelpapier aufgebracht, so entsteht ein Farbfleck von einer dem Gehalt an Reaktionsprodukt entsprechenden Farbe. Bei Gegenwart reichlicher Mengen von Karbolsäure (z. B. 1:100) ist der Tüpfel kräftig violettrot, bei geringer Menge (z. B. 1:100.000) orangegelb. Da die reine Reagenslösung nur einen ganz hellen, stumpf bräunlichgelben Fleck hinterläßt, ist eine Unterscheidung ohne Schwierigkeit möglich. Die Farbabstufungen der einzelnen Tüpfel bei wechselndem Karbolsäure-Gehalt sind so klar, daß auf Grund des Tüpfelbildes auch eine Abschätzung der Karbolsäuremenge mit weitgehender Genauigkeit möglich ist, wie dies bei verschiedenen anderen Tüpfelreaktionen von J. Kisser und K. Lettmayr[3] bereits mit Erfolg durchgeführt worden ist. Dies gilt natürlich wieder nur für den Bereich der besten Schätzbarkeit, also für jenen Bereich, in dem das Reagens bereits im Überschuß vorhanden ist. Ferner müssen die Tüpfel, um streng vergleichbar zu sein, stets gleich groß und die Tropfengrößen genau bekannt sein. In den zahlreichen Reihenversuchen arbeiteten wir stets mit Mikrotröpfchen von 0,01 ccm. Um gleichbleibende Tröpfchen zu erhalten, verwenden wir 7 cm lange Kapillarpipetten aus Barometerkapillaren mit konisch zugeschliffener Ausflußöffnung, die bei 0,01 ccm eine Marke tragen. Wird die gereinigte und getrocknete Pipette zur Entnahme einer Probe in die Flüssigkeit eingetaucht, so steigt diese kapillar auf. Durch Betupfen der Ausflußöffnung mit Filterpapierstückchen wird dann der Meniskus bis zur Marke gesenkt, worauf die Pipette kräftig auf das Tüpfelpapier senkrecht aufgesetzt wird. Die Flüssig-

[3] Mikrochemie, **12**, 235—256 (1932).

keit wird rasch vom Tüpfelpapier aufgesogen und sofort kann mit der nächsten Pipette der nächste Tüpfel aufgebracht werden. In dieser Weise ist ein sehr rasches und sehr genaues Arbeiten möglich. Die Erfassungsgrenze des Nachweises von Karbolsäure als Tüpfelreaktion beträgt 0,02 γ. Da aber infolge der Klarheit des Tüpfelbildes mit noch kleineren Tröpfchen gearbeitet werden konnte, nämlich mit 0,005 ccm, so beträgt für diesen Fall die Erfassungsgrenze 0,01 γ.

Für die Ausführung der Tüpfelreaktionen erwies sich eine Konzentration des Echtrotsalzes B von 0,05 und 0,1% am zweckmäßigsten. Bei stärker konzentrierten Reagenslösungen können beim Nachweis von nur sehr geringen Karbolsäuremengen die Niederschläge stören, besonders dann, wenn auf Grund des Tüpfelbildes eine quantitative Abschätzung angestrebt wird.

Wie bereits erwähnt, verblaßt die Farbe des Tüpfelfleckes schon nach wenigen Minuten. Eine Ausnahme machten nur die Tüpfel von Gemischen von 3 ccm 0,2%ige Echtrotsalz B und 3 ccm 1%iger Karbolsäure, 3 ccm 0,4- und 0,8%ige Echtrotsalz B (alkoholisch) und 3 ccm 0,1- und 1%ige Karbolsäure, während bei 0,01%iger Karbolsäure nur ein schwacher rötlicher Schimmer bemerkbar bleibt, bei 0,8%iger Reagenslösung stärker als bei 0,4%iger Lösung. Diese Farben blieben auf Tüpfelpapier durch Wochen erhalten, wenngleich sie auch schwächer als unmittelbar nach dem Antüpfeln waren.

Die eine quantitative Abschätzung von Phenol sehr hinderliche Entfärbung läßt sich aber vermeiden, wenn man das Tüpfelpapier mit den verblaßten Tüpfeln, gleichgültig, ob sie noch feucht oder schon trocken sind, unter einer Glasglocke Ammoniakdämpfen aussetzt; es erscheinen dann die Tüpfelflecke nach ganz kurzer Zeit wieder in ihrer ursprünglichen Farbe, genau so wie unmittelbar nach ihrer Herstellung. Nach kurzer Zeit verblaßt die Farbe wieder an der Luft, kann aber sofort wieder durch Ammoniakdampf hervorgerufen werden.

In allen bisherigen Versuchen war die Reaktion in der Eprouvette durchgeführt und Proben davon dann auf Tüpfelpapier auf-

gebracht worden. Sie gestatteten die genaue Ermittlung von Grenzkonzentration und Erfassungsgrenze, die allgemeine Ausarbeitung der Methodik und zeigten ferner, daß dort, wo größere Flüssigkeitsmengen vorliegen, der Nachweis der Karbolsäure im Eprouvettenversuch geführt werden kann. Besondere Bedeutung gewinnen die Tüpfelreaktionen hier aber erst dann, wenn es sich um den Nachweis minimaler Mengen von Karbolsäure in kleinsten Flüssigkeitsmengen handelt. Da ist es dann notwendig, mit einzelnen Tropfen zu arbeiten und den Nachweis direkt auf Tüpfelpapier oder auf einen Objektträger durchzuführen. Selbstverständlich muß dabei ebenfalls unter entsprechender Eiskühlung gearbeitet werden. Bei diesbezüglichen Versuchen hat sich Tüpfelpapier als Unterlage für die Tropfenreaktion als weniger geeignet erwiesen, als ein Objektträger; offenbar hängt dies damit zusammen, daß ein Teil der Karbolsäure in tiefere Schichten des Tüpfelpapiers eindringt und daher für das sichtbare Reaktionsbild verloren geht.

Die besten Resultate wurden bei Durchführung der Reaktion auf einem Objektträger erzielt, wenn man folgendermaßen verfährt: Auf einen eisgekühlten Objektträger wird ein Tropfen des Reagens, daneben ein gleichgroßer Tropfen der Probelösung und zwischen beide eine Nadelspitze von Li_2CO_3 gebracht. Mittels einer Glasnadel wird nun die Echtrotsalz-B-Lösung mit dem Li_2CO_3 und hierauf mit der Probelösung vereinigt, gut vermischt und hierauf mittels der Mikropipette ein Tropfen auf das Tüpfelpapier aufgebracht. Die Erfassungsgrenze von 0,02 γ Karbolsäure wird bei dieser Art der Reaktionsausführung wieder voll erreicht.

Außer der Karbolsäure wurden auch noch andere Phenole, und zwar Brenzkatechin, Resorzin, Hydrochinon, Phloroglucin und Pyrogullol auf ihr Verhalten gegen Echtrotsalz B untersucht, um festzustellen, ob auch diese Phenole unter Bildung entsprechend gefärbter Verbindungen reagieren und ob die Farbenreaktion der Karbolsäure als eindeutig gelten kann. Wir teilen in nachstehender Tabelle das Ergebnis einschlägiger Versuche mit. 3 ccm der mit Li_2CO_3 alkalisch gemachten Echtrotsalz-B-Lösung (0,05 und

0,1% wässr.) wurden jeweils mit 3 ccm einer 1%, 0,1% und 0,01% Lösung der einzelnen Phenole versetzt. In der Tabelle ist die Farbe der Lösungen sofort nach Ausführung der Reaktion sowie nach zwei Tagen, ferner auch die Farbe der Tüpfelbilder vermerkt. Wenn in der Folgezeit Farbänderungen auftreten, sind sie in erster Linie auf Veränderungen des Phenolüberschusses zurückzuführen.

Geprüfte Phenol-Lösung	Konzentration	Farbe der Lösungen nach Zusatz einer 0,05 oder 0,1 % Lösung von Echtrotsalz B		Tüpfelbild
		sofort nach Eintritt der Reaktion	nach 2 Tagen	
Brenzkatechin	1%	dunkel-rotviolett	kaffeebraun	anfangs rötlich-violett, blaßt dann zu hell-violett ab
	0,1%	rötlich-violett, braunstichig	dunkelbraun	
	0,01%	weinrot, braunstichig	gelbbraun	
Resorcin	1%	hellorange, rotstichig	hellorange, rotstichig, etwas orangefarbiger Niederschlag	orangefarben, rotstichig
	0,1%	„		
	0,01%	„		
Hydrochinon	1%	gelb	kaffeebraun	fast farblos, ganz schwach bräunlich-grau
	0,1%	„	hellkaffeebraun	
	0,01%	„	gelb	
Phloroglucin	1%	orangerot	orangerot	stumpf orange, später mit starkem Stich ins rote
	0,1%	„	„	
	0,01%	„	„	
Pyrogallol	1%	schmutzig orangerot	dunkel-rötlich-braun (Niederschlag)	schmutzig violett, später graubraun violettstichig
	0,1%	„	dunkel-orangerot	
	0,01%	hell orangerot	orangegelb	

Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich, reagieren die genannten Phenole mit Echtrotsalz B ebenfalls unter Farbstoffbildung, aber die Farben sind zumeist andere als mit Karbolsäure. Ein wesentlicher Unterschied zwischen diesen Phenolen und der Karbolsäure liegt aber besonders darin, daß die Farbflecke der ersteren auf Tüpfelpapier sich in der Folgezeit nicht wesentlich verändern, während die der Karbolsäure schon nach ganz kurzer Zeit verblaßt sind. Ammoniakdampf ruft die Phenolprobe sofort wieder hervor, die Farbflecke der anderen Phenole werden dadurch nicht beeinflußt; nur die des Pyrogallols werden etwas dunkler. Dieses gegensätzliche Verhalten kann als wertvolles Unterscheidungsmerkmal der Karbolsäure von anderen Phenolen gelten.

Herrn Prof. Dr. J. Kisser, auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung vorliegende Arbeit durchgeführt wurde, sei auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt.

Some Tests for the Identification of the Alkaloid Yohimbine.

By

Mary Louise Shaner[1] and Mary L. Willard.

Contribution from the School of Chemistry and Physics of the Pennsylvania State College, State College, Pa.

(Eingelangt am 16. Dezember 1935.)

During the past few years, a structural formula has been developed for yohimbine ($C_{21}H_{26}O_3N_2$)[2]. No conclusive determinative tests for this alkaloid are available in the literature. It has been our aim to investigate the properties, particularly microscopic and optical, of yohimbine and some of its salts.

Yohimbine and its optical properties.

The alkaloid was obtained as the hydrochloride[3]. The free alkaloid was produced by dissolving the hydrochloride in ethanol-water (1—2) and precipitating it with aqueous base. Two different forms appeared, depending on the strength of the bases-strong base as NaOH giving rod shaped crystals and weaker bases as Na_2CO_3 and NH_4OH giving crystals with a shape like an elongated benzene ring. Analysis indicated that the materials were the same except for cleavage. Molecular weight for yohimbine calculated 354, which was checked by both the above mentioned forms. The melting point of yohimbine was 228° (uncorrected). The crystals were anisotropic, showed parallel extinction in all positions —

[1] Submitted in partial fulfillment for the degree of Master of Science.

[2] F. Mendlik and J. P. Wibaut, Rec. Trav. Chim. **48**, 191 (1929); **50**, 91 (1931).
J. P. Wibaut and A. J. P. Van Gastel, ibid., **54**, 85 (1935).
G. Barger and C. Scholz, Helv. Chim. Acta. **16**, 1343 (1933).
C. Scholz, ibid., **18**, 923 (1935).

[3] Purchased from The Mallinckrodt Chemical Works.

were biaxial — gave the following indices of refraction — alpha = 1,548, beta = 1,563 and gamma = 1,688. The birefringence was equal to 0,120 — 0,140. The optical character was positive and the optical angle 2V was equal to 42°. Crystals belonged to orthorhombic system.

Yohimbine and Metallic Chlorides.

For comparison both yohimbine and yohimbine hydrochloride were examined with various metallic chlorides. The solutions were made up in 1% concentrations in water or alcohol and water and were combined in equal molar proportions while hot.

	Yohimbine	Yohimbine Hydrochloride
Ammonium Chloride	fragmental crystals	amorphous precipitate
Barium Chloride	bushy-like clusters parallel extinction negative elongation	bushy-like clusters parallel extinction negative elongation
Cobaltic Chloride	green mossy-like precipitate	amorphous precipitate
Lithium Chloride	fine rod-shaped crystals — parallel extinction — negative elongation	fragmental crystals
Nickel Chloride	mossy precipitate	mossy precipitate
Platinum Chloride	oily droplets	oily droplets
Potassium Chloride	bushy-like crystals-clusters with typical bow tie structure parallel extinction negative elongation	same as yohimbine
Rubidium Chloride	small rods	small rods
Sodium Chloride	small rods — negative elongation	small rods — negative elongation
Stannous Chloride	short rods — parallel extinction — negative elongation — bright polarization colors	same as yohimbine
Strontium Chloride	fine rod-shaped crystals — parallel extinction — negative elongation — strong birefringence	same as yohimbine

The alkali and alkaline earth tests were most promising here.

Yohimbine and Alkaloid Reagents.

Yohimbine and yohimbine hydrochloride (1% solutions) were combined at room temperature with the various reagents (5% solutions). Many of these reagents gave amorphous precipitates or indefinite results. Only results from reagents giving characteristic results are listed here.

	Yohimbine	Yohimbine Hydrochloride
Barium Nitrate	well-formed crystalline clusters — bright polarization colors — parallel extinction and negative elongation	same as yohimbine
Chromic Acid	bunches of crystals-dichroic — light to dark yellow	no results
Potassium Acetate	needle-like rods — clusters — low birefringence — negative elongation	fragmental crystals
Potassium Cyanide	clusters of crystals	not attempted
Potassium Permanganate	immediate reduction showing reducing properties of yohimbine	same as yohimbine
Potassium Hydroxide	rod-shaped crystals parallel extinction negative elongation	precipitate of yohimbine
Saccharin	clusters of crystals needle — shaped — parallel extinction — negative elongation	same as yohimbine
Silver Nitrate	gelatinous precipitate — reduction of silver (?)	same as yohimbine
Sodium Benzoate	cluster of crystals parallel extinction negative elongation	same as yohimbine
Sodium Carbonate	clusters of crystals parallel extinction negative elongation	same as yohimbine

Yohimbine and its Acid Salts.

The most satisfactory method of conclusively identifying yohimbine was through the optical properties of its acid salts.

The recrystallized yohimbine hydrochloride belongs to the orthorhombic system — parallel extinction in all positions — biaxial — negative sign of elongation — refractive indices are: alpha = 1,580 — 1,585, beta = 1,590 — 1,600 and gamma = 1,630 — 1,635.

The acid salts were prepared by dissolving the alkaloid in alcohol and adding a molecular diluted solution of the acid and refluxing two hours. Such acids as nitric and perchloric were reduced, perchloric acid gave a deep green solution. Formic acid and acetic acid gave oily droplets with no crystalline form. Lactic acid gave a syrupy mass. Oxalic acid gave well defined needle-like crystals with parallel extinction. Tartaric acid gave long needle-like rods with negative elongation and faint birefringence. Picric acid gave well defined rod-shaped crystals — epsilon = 1,55 — 1,56 and omega = 1,68 — 1,70. The crystals were yellow tabular — anisotropic — parallel extinction — negative sign of elongation — well defined interference figure — large 2V. Monochloracetic acid gave a lustrous precipitate of rod-shaped crystals giving oblique extinction in all directions and belonging to the triclinic system — extinction angle $Y \wedge b = 34^0$, alpha-1,530, beta = 1,542 and gamma = 1,654. This was the most distinctive test.

Yohimbine and Color Tests.

Standard methods of making color tests were used.

Hydrochloric Acid	— light yellow
Acetic Acid	— no color
Nitric Acid	— deep yellow
Sulfuric Acid	— no color

As obtained from the literature, the best known and most used color reactions for Yohimbine are as follows: Upon adding a crystal of potassium bichromate to the solution of yohimbine in concentrated sulfuric acid, a violet streak is produced which changes quickly to slate blue and finally dirty green. With WASICKY's reagent (p-dimethylaminobenzaldehyde and concentrated sulfuric acid) yohimbine gives a dark red-violet color which becomes dark violet after a short time.

Yohimbine and Ultraviolet Light.

Solvent	Yohimbine	Yohimbine hydrochloride	Yohimbine chloracetate	Yohimbine tartrate	Yohimbine picrate
Methyl alcohol	weak	green	light green	slight green	green
Ethyl alcohol	weak	light green	slight green	weak	green
Ter. Amyl alcohol	weak	weak	weak	weak	slight green
Acetone	weak	white	white	weak	green
Ether	weak	weak	weak	weak	green

Phthalic acid as a Reagent for the Optical Identification of some Metals and Alkaloids.

By

Kenneth P. Yorks[1] and Mary L. Willard.

Contribution from the Pond Laboratory of the Pennsylvania State College, State College, Pa.

(Eingelangt am 24. Dezember 1935.)

Due to the increasing interest in the determination of the optical properties of various alkaloids[2] and the well crystallized appearance of some of the metallic salts of phthalic acid, the aim of this paper was to examine the phthalates of some metals and various alkaloids with a view to their identification by optical methods.

The metallic phthalates were prepared by the method of J. B. Ekeley and C. Banta[3], who had prepared a variety of salts but who had not determined their optical properties. The alkaloid phthalates were prepared in a similar manner — molar proportions of the alkaloid and of phthalic acid were placed in 200 cc. of water and boiled 15 minutes after solution had taken place — the solution was filtered into a crystallizing dish and allowed to stand undisturbed until crystals had formed. Different crops of these crystals were filtered and each was examined. Alcohol instead of water as a solvent as well as different quantities of alkaloids depending on solubility were used. This method was also used by Poe and his co-workers[2].

Optical properties of phthalic acid.

The optical properties of phthalic acid were redetermined as they had not been fully described in the literature and were conflicting. P. Gaubert[4] found as refractive indices: alpha 1,461 to

[1] Submitted to the Graduate School of the Pennsylvania State College in partial fulfillment of the degree of Master of Science.

[2] Poe, Charles F. and his co-workers, Journ. Amer. chem. Soc. 1932 to date.

[3] Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 765 (1917).

[4] Comptes Rendus **149**, 1005 (1909).

1.465 and gamma above 1.75. GROTH[5], besides giving the crystallographic constants, gave 2E as 30° (making 2V = 17°). The values obtained in this investigation for phthalic acid were alpha 1.463; beta 1.76; gamma 1.79. 2V is 30 degrees (by calculation 28 degrees) and is optically negative. These values check with those of GAUBERT but the value of 2V given by GROTH is evidently incorrect.

Optical properties of metallic phthalates.

The results obtained from the examination of some of the salts of phthalic acid may be shown in tabular form.

Salt	Alpha Beta Gamma	2V	Sign	Extinction Angle	System	Remarks
Potassium acid Phthalate	1.498 1.659 1.660	25°	—	0°	Ortho-rhombic	(6) Check Widmer Colorless prisms
Potassium Phthalate	1.487 — 1.6	5°				large flat extremely soluble tablets
Cobalt Phthalate	1.491 1.595 1.62	72°	—			red prisms, which on standing in the open or on heating become lavender with loss of water of crystallization
Copper Phthalate	1.530 — 1.780			23°	Monoclinic	blue monoclinic crystals which show pronounced pleochroism
Mercuric Phthalate	1.549 — 1.730	large	+	0°	Ortho-rhombic	colorless, insoluble prisms
Strontium Phthalate	1.571 1.58 —			0°	Ortho-rhombic	colorless, prisms
Zinc Phthalate	1.59 — —		—			colorless prisms
Nickel Phthalate	1.605					isotropic green crystals

[5] Chem. Krys. Vol. I, p. 145.

[6] R. WIDMER, Ztschr. f. Krist. 72, 443 (1930).

Optical properties of alkaloidal phthalates.

Although there are many references in the literature to metallic salts of phthalic acid, only two alkaloid phthalates have been reported, the cotarnine salt [7] and a salt of novocaine [8].

No phthalates could be obtained from morphine, caffeine, cocaine, cinchonidine, sparteine, cinchonine or theobromine. Strychnine phthalate formed by precipitation beautiful prisms and rosettes of prisms. This salt is probably too soluble to be used as a quantitative precipitant but it might well be used as a confirmatory test for strychnine. Analysis showed it to be a mono acid-monostrychnine salt with one water of crystallization.

In examining this salt, it was deemed advisable to recheck the optical constants of strychnine. Strychnine alkaloid is orthorhombic with alpha 1,61; beta 1,64; gamma 1,73. 2V is less than 80°, the calculated value being 72 degrees. These agree with the values of WRIGHT [9], except his value of 2V (62°) seems low. The crystals are optically positive.

The best results were obtained from the following alkaloidal phthalates.

Salt	Alpha Beta Gamma	2 V	Sign	Extinction angle	System	Remarks
Quinine Phthalate	1.620 1.625 1.69	60°	+	0°	Orthorhombic	Prisms colorless obtained from alcohol solution
Brucine Phthalate	1.535 — 1.69	large		0°	Orthorhombic	Colorless orthorhombic needles occuring as circular tufts
Strychnine Phthalates	1.565 — 1.69	60°	+	0°	Orthorhombic	Prisms, rosettes of prisms — squares

[7] EVERS, "The Chemistry of Drugs".

[8] A. EINHORN and E. UHLEFELDER, Ann. 371, 131 (1909).

[9] J. Am. Chem. Soc. 38, 1647 (1916).

Metodo Sistematico per il Riconoscimento Microchimico dei Colori Minerali.

III. COLORI GIALLI.

Di

Selim Augusti.

Laboratorio chimico del R. Istituto Tecnico Commerciale, Salerno.

In due note precedenti [1] ho descritto il procedimento sistematico da me consigliato per l'esame microchimico dei colori bianchi, azzurri e verdi; procedimento utilizzabile per l'analisi di piccolissime quantità di colore (opere d'arte, quadri, decorazioni murarie, ecc.).

In questa nota descrivo il procedimento sistematico che io consiglio per l'esame dei colori gialli [2].

IV. Colori Gialli.

Una piccolissima porzione di colore si tratta, in un vetrino da orologio, con una o due gocce di acido nitrico diluito, scaldando ed osservando:

I. Il colore è solubile in acido nitrico, senza sviluppo di gas.

Un granellino di colore si tratta, su piastrina di porcellana, con una o due gocce di soluzione solforica di stricnina [3], oppure con una o due gocce di acido solforico concentrato ed un cristallino di stricnina, osservando:

[1] Nota 1 „Colori bianchi" Mikrochemie **17**, 1 (1935); Nota 2 „Colori azzurri e verdi" Mikrochemie **17**, 344 (1935).

[2] Rimando alle mie note citate per tutto quanto riguarda i criterii seguiti, la scelta dei metodi analitici, ecc.

[3] Soluzione all' 1% di stricnina nell'acido solforico concentrato a 66° Bé [S. Augusti, Annali di chimica applicata **24**, 535 (1934)].

A. con la soluzione solforica di stricnina si ha una colorazione azzurro-violetta intensa, che vira al rosso.

Questa reazione è caratteristica dell'anione cromico (CrO_4^{--}) [4] ed in tal caso il colore in esame è un cromato (giallo di cromo, giallo di barite, giallo di zinco). Per differenziare questi colori si tratta un granellino di colore con qualche goccia di idrossido di sodio, a caldo, osservando:

1. *il colore è solubile in idrossido di sodio.* Si acidifica con acido acetico questa soluzione alcalina:

α) se per azione dell'acido acetico si ottiene precipitato giallo, il colore in esame è *Giallo di Cromo* (cromato di piombo), il che si conferma con i seguenti saggi:

a) una goccia del soluto nitrico del colore viene portata a secco, a lieve calore, su vetrino portaoggetti. Si riprende il residuo con una goccia di acido acetico e vi si aggiunge un granellino di acetato di rame ed una goccia di soluzione di nitrito potassico. Si lascia in riposo per qualche minuto, si copre con vetrino coprioggetti e si osserva al microscopio: cristallini bruno-scuri, quasi neri, indicano la presenza del piombo (catione Pb^{++}) [5];

b) il riconoscimento del catione Pb^{++} può anche eseguirsi alla tocca, trattando una goccia del soluto nitrico, su piastrina di porcellana, con una goccia di soluzione di ioduro potassico e successivamente con una goccia di soluzione di cloruro stannoso: precipitato rosso-arancio, solubile in tiocianato potassico [6].

β) se per azione dell'acido acetico non si ottiene precipitato, il colore in esame è *Giallo di Zinco* (cromato di zinco), il che viene confermato dai saggi seguenti:

a) una goccia del soluto nitrico del colore viene portata a secco, a lieve calore, su vetrino portaoggetti. Si riprende il residuo con una goccia di acido acetico e si tratta con una goccia di soluzione di mercurisolfocianato ammonico [7]. Si lascia in riposo qualche

[4] S. Augusti, „Su di una microreazione cromatica del cromo", Mikrochemie **17**, 17 (1935).

[5] Cfr. reazioni della biacca, Nota 1, pag. 3, fig. 1.

[6] Tananaeff, l. c.; Feigl, l. c.; Gutzeit, l. c.; Falciola, l. c.

[7] La soluzione di mercurisolfocianato ammonico, $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$, si prepara disciogliendo gr. 30 di cloruro mercurico e gr. 33 di solfocianato ammonico in cc. 50 di acqua. Cfr. S. Augusti, Gazz. Chim. Ital. **64**, 1, 33 (1934).

minuto, si copre con vetrino coprioggetti e si osserva al microscopio: cristalli aghiformi, rombici, diramati in arborescenze caratteristiche, indicano la presenza di zinco (catione Zn^{++}) [8];

b) il riconoscimento del catione Zn^{++} può anche eseguirsi alla tocca, evaporando una goccia del soluto nitrico del colore, a lieve calore, in vetrino da orologio: riprendendo il residuo con una goccia di acido acetico ed aggiungendo un cristallino di solfato di rame (od una goccia di soluzione molto diluita di solfato di rame) ed una goccia di soluzione di mercurisolfocianato ammonico [7]: precipitato violetto [9].

2. *il colore è insolubile in idrossido di sodio.* In tal caso il colore in esame è *Giallo di Barite* (cromato di bario), il che si conferma con i saggi seguenti:

a) in una provetta da centrifuga si fa bollire lungamente qualche granellino di colore con alcune gocce di soluzione di carbonato sodico, rimpiazzando la soda, a goccia a goccia, man mano che procede l'evaporazione. Si lascia raffreddare e si centrifuga. Si decanta il liquido e si lava il residuo con acqua distillata, per centrifugazione e successiva decantazione. Si discioglie il residuo in acido acetico, si porta una goccia di questa soluzione su di un pezzetto di carta da filtro e si tocca con una goccia di soluzione acquosa al 5% di rodizonato sodico [10]: una macchia bruna o rosso-bruna, che vira al rosso-vivo se umettata con una goccia di acido cloridrico diluito, è indizio della presenza del bario (catione Ba^{++}) [11];

b) il riconoscimento del catione Ba^{++} può anche eseguirsi microscopicamente nel modo seguente: una goccia della soluzione acetica [12] viene portata su di un vetrino portaoggetti: vi si aggiunge una goccia di acido solforico diluito, si lascia in riposo qualche

---

[8] Cfr. reazioni del bianco di zinco, Nota 1, pag. 5, fig. 3.

[9] P. Falciola, Trattato di Chimica Analitica Qualitativa, Istituto Editoriale Scientifico, Milano 1929, vol. I, pag. 424. — In assenza di solfato di rame si forma un precipitato bianco (ibidem).

[10] La preparazione di questo reattivo è piuttosto difficile e dà scarso rendimento. Cfr. Gutzeit, Helv. Chim. Acta 12, 725 (1929), dove è riportata una descrizione dettagliata di tale preparazione.

[11] F. Feigl, Koll. Z. 35, 345 (1924).

[12] Ottenuta per soluzione in acido acetico del residuo della centrifugazione, come indicato a par. a).

minuto, quindi si copre con vetrino coprioggetti e si osserva al microscopio: cristalli di solfato di bario, in forma di aghi incrociati quasi ortogonalmente o di tavole rettangolari con contorno seghettato [13], indicano la presenza del bario [14].

B. Con la soluzione solforica di stricnina non si ha alcuna colorazione.

Si arroventa un granellino di colore su di un piccolo coccio di porcellana, osservando:

1. *Il colore volatilizza completamente, senza lasciare residuo.* In tal caso il colore in esame è *Orpimento* (trisolfuro di arsenico), il che viene confermato dai saggi seguenti:

a) un granellino di colore viene scaldato, in un microcrogiolo, con qualche goccia di ammoniaca e di acqua ossigenata. Si acidifica la soluzione ottenuta con acido acetico e si tratta con una o due gocce di soluzione di nitrato di argento: un precipitato rosso-bruno è indizio della presenza di arsenico (catione As^{+++}) [15]:

b) il colore è solubile in idrossido di sodio;

c) scaldando un granellino di colore su coccio di porcellana, esso volatilizza completamente [16].

2. *Il colore non volatilizza e passa al rosso-bruno.* In tal caso il colore in esame è *Litargirio o Massicot* (ossido di piombo), il che viene confermato dai saggi seguenti:

a) il riconoscimento del piombo (catione Pb^{++}) può eseguirsi microscopicamente o alla tocca, come indicato per il giallo di cromo;

b) il colore è quasi insolubile nell'acqua, cui comunica lieve reazione alcalina;

c) il colore è facilmente solubile nell'acido acetico o nell'acido nitrico diluito; solubile in idrossido di sodio;

d) per arroventamento su coccio di porcellana assume colore rosso-bruno.

[13] Cfr. reazioni del bianco di barite, Nota 1, pag. 8, fig. 4.

[14] I cristalli di solfato di bario sono molto piccoli, per cui l'esame microscopico deve essere eseguito a forte ingrandimento.

[15] F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, II. Aufl. Leipzig 1935, pag. 182.

[16] Questo comportamento è caratteristico dell'orpimento e permette di differenziarlo da tutti gli altri colori gialli.

II. Il colore è solubile in acido nitrico, con sviluppo di acido solfidrico.

In tal caso il colore in esame è *Giallo di Cadmio* (solfuro di cadmio), il che viene confermato mediante i saggi seguenti:

a) su di un pezzetto di carta da filtro, impregnato di alcune gocce di soluzione alcoolica di difenilcarbazide (in presenza di ioduro potassico e di solfocianato potassico) [17] e disseccato, si lascia cadere una goccia del soluto nitrico del colore in esame e si espone per qualche minuto ai vapori dell'ammoniaca: una macchia rosso-violetta è indizio della presenza del cadmio (catione Cd^{++}) [18];

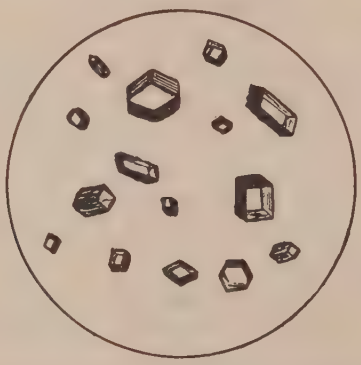


Fig. 9. Cloruro di Cadmio e Rubidio.

b) la presenza del catione Cd^{++} può anche essere rivelata microscopicamente nel modo seguente: una goccia del soluto nitrico del colore viene portata a secco, su vetrino portaoggetti, e dopo completo raffreddamento viene addizionata di una goccia di soluzione satura a freddo di cloruro di rubidio. Si lascia in riposo qualche minuto, quindi sí copre con vetrino coprioggetti e si esamina al microscopio: cristalli romboedrici, fortemente rifrangenti, assieme a lamine esagonali appiattite [19], indicano la presenza del cadmio [20] (fig. 9);

c) la presenza dell'anione solfidrico (S^{--}) può essere rivelata

[17] Il reattivo consiste in una soluzione alcoolica al 3% di difenilcarbazide, saturata di solfocianato potassico solido ed addizionata di alcuni cristalli di ioduro di potassio (reattivo di Feigl).

[18] F. Feigl u. F. Neuber, Ztschr. analyt. Chem. **62**, 378 (1923).

[19] Si forma il cloruro di cadmio e rubidio Rb_4CdCl_6.

[20] I cristalli del reattivo si distinguono facilmente perchè monometrici.

con acido cloridrico ed acetato di piombo, come indicato per il litopone [21];

d) il colore è insolubile in idrossido di sodio;

e) per riscaldamento su coccio di porcellana diviene aranciato o rossastro e ritorna giallo per raffreddamento.

III. Il colore è quasi insolubile in acido nitrico.

In tal caso il colore in esame è *Ocra Gialla* (miscela di argilla con ossido ferrico idrato), il che viene confermato dai seguenti saggi:

a) qualche granellino di colore viene fatto bollire con acido cloridrico concentrato: si ottiene un soluto ed un residuo siliceo. Una goccia di soluto, diluita con una goccia di acqua, viene portata su di un pezzetto di carta da filtro umettato con soluzione di solfocianato potassico o con soluzione di ferrocianuro potassico: una macchia rossa, nel primo caso, od una macchia azzurra, nel secondo caso, sono indizio della presenza di ferro (catione Fe^{+++});

b) il colore è insolubile in idrossido di sodio;

c) riscaldando un granellino di colore, su coccio di porcellana, diviene rosso.

IV. Il colore è insolubile in acido nitrico, per azione del quale assume colorazione aranciata.

In tal caso il colore in esame è *Giallo di Napoli* (antimoniato basico di piombo), il che si conferma con i saggi seguenti:

a) il colore si discioglie in acqua regia per ebollizione prolungata. Questa soluzione per diluizione con acqua forma un precipitato bianco, solubile in acido tartarico, indizio dell'anione antimonico (SbO_4^{---}). Filtrando il soluto così diluito e toccando con una goccia del filtrato un pezzetto di carta da filtro umettato con qualche goccia di soluzione di solfuro sodico si ottiene una macchia nera, indizio della presenza di piombo (catione Pb^{++});

b) il colore con idrossido di sodio diviene aranciato;

c) per arroventamento su coccio di porcellana il colore diviene bruno-rossastro.

Il procedimento pratico sopra riportato può essere riassunto nella seguente tabella:

[21] Nota I, pag. 7, par. C.

Tabella IV: Colori Gialli.

Una piccolissima porzione di colore con acido nitrico diluito, a caldo:

Solubile, senza sviluppo di gas				Solubile con sviluppo di acido solfidrico	Quasi insolubile	Insolubile: diviene aranciato
Un granellino di colore con soluzione solforica di stricnina:						
Colorazione azzurro-violetta intensa, che vira al rosso		Nessuna colorazione		Giallo di Cadmio	Ocra Gialla	Giallo di Napoli
				Cd++ con difenilcarbazide (tocca); con cloruro di rubidio (microsc.)	Fe+++ con solfociato potassico o ferrocianuro potassico (tocca)	SbO_4--- diluizione soluzione acida
Un granellino di colore con idrossido di sodio, a caldo:		Arroventamento su coccio di porcellana:			Arroventamento: rosso	Pb++ con solfuro sodico (tocca)
Solubile		Insolubile	Volatilizza completamente	Diviene rosso-bruno			Arroventamento: bruno-rossastro
Acidificando la soluzione con acido acetico:		Giallo di Barite	Orpimento	Litargirio o Massicot	Arroventamento: aranciato, ritorna giallo per raffreddamento	NaOH : insolubile	NaOH : aranciato
Si forma precipitato	Non si forma precipitato	Ba++ con rodizonato sodico (tocca); acido solforico (microsc.)	As+++ con nitrato di argento (previa ossidazione)	Pb++ come giallo di cromo			
Giallo di Cromo	Giallo di Zinco		NaOH : solubile	NaOH : solubile			
Pb++ con acetato di rame e nitrito potassico (microsc.); con ioduro potassico e cloruro stannoso (tocca).	Zn+++ con mercurisolfocianato ammonico (microsc.); con solfato di rame e mercurisolfocianato-ammonico (tocca).						

Sommario.

In due precedenti note sono stati riportati i procedimenti analitici consigliati dall'A. per il riconoscimento microchimico sistematico dei colori bianchi [Mikrochemie **17**, 1 (1935)] e dei colori azzurri e verdi [Mikrochemie **17**, 344 (1935)]. In questa nota è riportato il procedimento analitico consigliato per l'esame dei colori gialli.

Il metodo è applicabile al riconoscimento sistematico di piccolissime quantità di colore, nell'esame delle opere d'arte.

Zusammenfassung.

Systematische Methode zur mikrochemischen Erkennung von Mineralfarben.

III. Gelbe Farben.

Die Arbeit ist die Fortsetzung von zwei analogen Arbeiten desselben Verfassers: über weiße Farben [Mikrochemie, **17**, 1 (1935)]: über blaue und grüne Farben [Mikrochemie, **17**, 344 (1935)]. Es werden folgende Farben berücksichtigt: 1. Chromgelb (Bleichromat), 2. Zinkgelb (Zinkchromat), 3. Barytgelb (Baryumchromat), 4. Auripigment (Arsensulfid), 5. Massikot (Bleioxyd), 6. Kadmiumgelb (Kadmiumsulfid), 7. Gelber Ocker und 8. Neapelgelb Bleiantimoniat).

Eine kleine Menge der Farbe wird mit verdünnter Salpetersäure erwärmt. Falls Lösung ohne Gasentwicklung eintritt (1.—5.), wird ein Körnchen der Farbe mit einer Lösung von Strychnin-Sulfat geprüft, eine blauviolette Färbung zeigt Chromat an [S. Augusti, Mikrochemie **17**, 17 (1935)]. Von den Chromatfarben sind 1. und 2. in warmer Natronlauge löslich, 3. unlöslich. Die alkalische Lösung von 1. wird durch Essigsäure wieder ausgefällt, die von 2. dagegen nicht. Spezialproben: 1. Bleinachweis mit Cu-Acetat und K-Nitrit, mit Jodkalium und Zinnchlorür als Tüpfelreaktion (T.-R.). 2. Zinknachweis mit ammoniakalischem Merkuri-Rhodanid, mit Cu-Sulfat und ammoniakalischem Merkuri-Rhodanid (T.-R.). 3. Baryumnachweis mit Schwefelsäure, mit Na-Rhodizonat (T.-R.). — Die Nichtchromatfarben 4. und 5. werden auf ihr Verhalten beim Erhitzen geprüft: 4. verflüchtigt sich

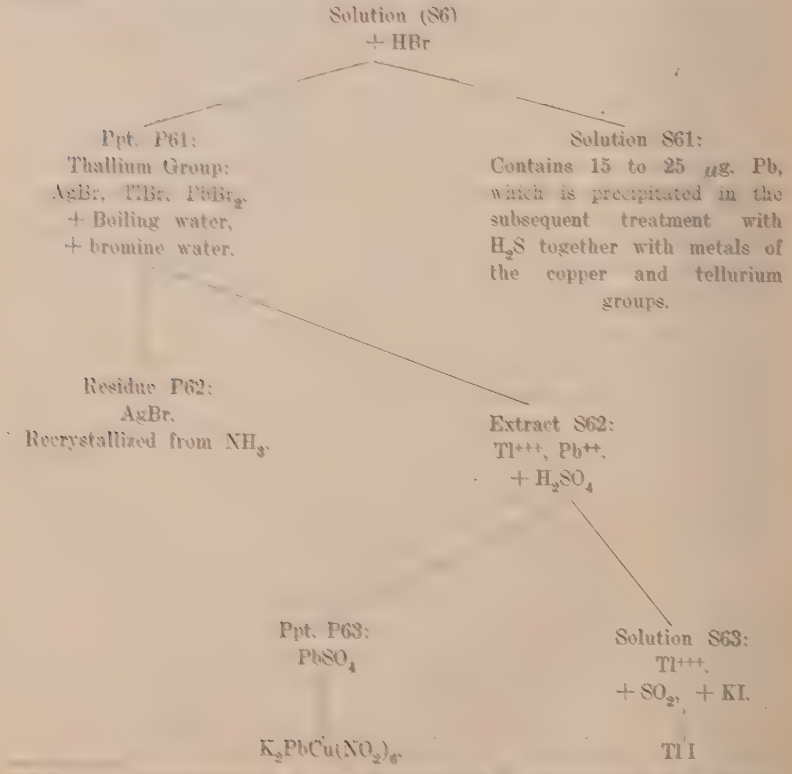
tion of the selenium group has appeared in the literature already [5]. Further reports will follow whenever, as in the present case, a chapter of this problem is considered carried to a preliminary solution.

The Analysis of the Thallium Group.

The thallium group, consisting of silver, thallium, and lead, is precipitated by adding hydrobromic acid to the filtrate of a preceding treatment with formic acid at boiling temperature. The precipitation and analysis of the group are described in the following pages.

Procedure.

The procedure may be conveniently summarized in outline form as follows:



[5] Benedetti-Pichler, A. A., and Rachele, J. R., Mikrochemie 19, 1 (1935).

In trial analyses 10 cmm. of the test solutions were transferred to a centrifuge cone by means of a centrifugal pipet [6]. Otherwise the following procedure could be applied to the filtrate of the tungsten, tantalum, and gold groups.

The solution is treated with 2 cmm. of 2-M HBr, stirred, and any precipitate which forms is centrifuged to the bottom of the cone. Then another 2 cmm. of the 2-M HBr are added carefully without stirring up the precipitate in the bottom of the cone in order to determine whether or not precipitation is complete. If it is not complete, another 2 cmm. portion of the 2-M HBr is added, and the mixture again tested for complete precipitation. When all of the silver, thallium, and all of the lead over 15 to 25 μg. are precipitated, the solution is separated from the precipitate by means of a capillary pipet or a capillary syphon, and the precipitate is washed with a 5 cmm. portion of 1-M HBr. Centrifugate and wash liquid are combined, and are thus ready for the analysis for other constituents.

The precipitate P61 is treated with 10 cmm. of water, the bromides are distributed in the liquid by stirring [7], and the mixture is heated on a steam bath. After a minute, the cone is removed, and immediately centrifuged. The still warm liquid is quickly removed with a wide capillary pipet (0,5 to 0,6 mm. in bore) having a wide point. If much lead is present, needles of $PbBr_2$ crystallize out as the solution in the capillary cools. (Some TlBr crystallizes out at times, also, but when the precipitate thus obtained is examined under the microscope, the TlBr can be easily distinguished from the lead salt.)

Of course if crystallization of $PbBr_2$ occurs in the capillary, it is necessary to treat precipitate P61 with 10 cmm. portions of water until all of the lead is extracted. This point is easily recognized by the fact that no further crystallization from the hot water extract occurs in the capillary. All of the aqueous extracts are combined in one centrifuge cone.

When all of the lead has been removed, 10 cmm. of saturated bromine water are added to P61, the mixture is stirred, centrifuged, and residue and extract are separated, the bromine water extract

[6] Benedetti-Pichler and Spikes, ibid., pp. 77—78.

[7] Benedetti-Pichler and Spikes, ibid., p. 127, § 2.

being combined with the aqueous lead extract (extract S62), and the two solutions mixed thoroughly by stirring. The bromine water extract must show a light yellow color indicating a small excess of bromine, otherwise some thallium might be left behind with the silver. Furthermore, the combined hot water and bromine water extracts (extract S62), must possess a light yellow color also to ensure the complete oxidation of any thallous thallium which might have been brought over by the hot water. Residue P62 is washed again with 10 cmm. of hot water, and then the amount of silver present is estimated at this point by comparing P62 with a standard precipitate of known silver content [8].

Now the residue P62 is treated with 5 to 10 cmm. of 15-M NH_3. If clean separations of thallium and lead have been effected, the AgBr dissolves easily. The ammoniacal solution is transferred to a slide, and covered with a small watch glass. AgBr slowly crystallizes in forms similar to those of AgCl.

A 2 cmm. portion of 3-M H_2SO_4 is added to extract S62, which extract must still be yellow showing an excess of Br_2, and any white $PbSO_4$ is centrifuged to the bottom of the cone (precipitate P63). The amount of lead present is determined by comparison with a standard precipitate containing a known quantity of the element. Solution and precipitate are separated, and precipitate P63 is washed once with 10 cmm. of 1-M H_2SO_4. Part of the precipitate is finally transferred [9] to a slide, and the presence of lead confirmed by the triple nitrite test.

The thallium is then precipitated from solution by saturating it with gaseous SO_2 or by the addition of solid Na_2SO_3 in portions of 0.5 cmm. and stirring until the smell of SO_2 is detectable. If thallium is present in medium or large amounts, it is precipitated immediately as white TlBr. Finally, when an excess of SO_2 is indicated by the smell, 1 to 2 cmm. of 1-M KI are added. The white TlBr is converted into the yellow TlI, and small quantities of thallium, which escaped precipitation as bromide, are precipitated. The amount of thallium is estimated at this point by comparison.

If there is any doubt concerning the identity of the TlI, it may

[8] Benedetti and Spikes, ibid., p. 131.

[9] Benedetti-Pichler and Spikes, ibid., pp. 83—84.

be removed by testing the precipitate's solubility in oxidizing agents or by carrying out a flame test.

The method outlined above has been used successfully by one of the authors for the isolation of traces of Thallium from human tissue.

Experimental Results.

Twenty-five mixtures containing lead, silver, and thallium in varying proportions were analyzed according to the scheme suggested above. A few of the results obtained are given in Table I.

No. of Mixture	Tl		Pb		Ag	
	μg Given	μg. Found	μg Given	μg Found	μg. Given	μg. Found
425 A	10	10	10	0	300	300
415 A	10	10	100	10	10	10
405 A	100	90	10	0	10	10
411 A	0	0	0	0	10	10
422 A	10	10	10	0	100	100
418 A	10	10	300	260	10	10
419 A	25	25	0	0	10	10

No attempt has been made to estimate to more than one significant figure, and quantities as 10 μg., 20 μg., 100 μg., etc. have been given in the results obtained from the trial analyses. Close agreement in the figures given above need not be surprising, therefore, since it is understood that in a case where 93 μg. of an ion were given, a result of 90 μg. or 100 μg. might have been reported.

The following limits of identification have been determined for observation with the unaided eye. They indicate that the procedure carried out as described will allow the detection of 0,05% Ag, 0,2% Tl, and 3% Pb in a 1 mg. solid sample. Smaller quantities of Pb will be detected in the copper group.

Smallest amount of Ag detected by HBr.
Cone. Volume of 15 cmm. . . . . 0,5 μg.
Smallest amount of Pb detected by HBr.
Cone. Volume of 15 cmm. . . . . 30,0 μg.
Smallest amount of Tl detected by HBr.
Cone. Volume of 15 cmm. . . . . 2,0 μg.

Smallest amount of Pb detected by H_2SO_4
Cone. Volume of 15 cmm. . . . . 1,0 μg.

The sensitivity is further determined by the following limiting proportions which have been checked with the described procedure.
Ag : Pb = 1000 : 1.
Ag : Pb = 1 : 1000.
Ag : Tl = 1 : 1000.
Ag : Tl = 1000 : 1.
Tl : Pb = 1 : 1000.
Tl : Pb = 1000 : 1.

The limits of identification for the confirmatory tests employed in this scheme are reported in the literature to be the following:
L. I. for AgCl (slide) = 0,5 μg.[11]
L. I. for $K_2PbCu(NO_2)_6$ (slide) = 0,03 μg.[12]; 0.003 μg.[13]
L. I. for TlI (slide) = 0,03 μg.[14]

Summary.

A scheme for the separation, identification, and estimation of the ions of the thallium group of Noyes and Bray (thallium, silver, and lead) using a one milligram sample has been presented.

The ranges of usefulness have been investigated, and the experimental data are reported. Results of trial analyses of samples are given. The detection of 0.2% of Thallium in the presence of silver or lead (one part of thallium in the presence of 1000 parts of either silver or lead) has been shown to be possible.

[11] Behrens, H. and Kley, P. D. C., Mikrochemische Analyse, p. 120, Leopold Voss (1915).
[12] Behrens, H., and Kley, P. D. C., ibid., p. 91.
[13] Schoorl, N., Ztschr. analyt. Chem. **47**, 217 (1908).
[14] Behrens, H., and Kley, P. D. C., ibid., p. 40.

Mikro-Extraktionsapparat für die Bestimmung der alkohol-äther-löslichen Lipoide.

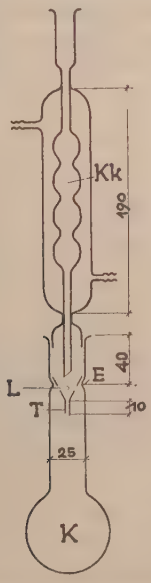
Von

Joseph Erdös und Lili Pollak.

Aus dem chemischen Laboratorium der III. internen Universitätsklinik in Budapest.

(Eingelangt am 31. Dezember 1935.)

Zur Bestimmung des Fettes (Lipoide) — wir möchten zweckmäßiger die Benennung „alkohol-äther-lösliche Lipoide" gebrauchen — vornehmlich im biologischen Material, haben wir folgende



Apparatur zusammengestellt, mit welcher wir zu den Untersuchungen von G. Heténvi schon mehrere hundert Bestimmungen ausgeführt haben.

Wir beabsichtigten die Extraktion der Lipoide aus frischem Material bewerkstelligen zu können. Zu diesem Zwecke wählten

wir eine Alkohol-Äther-Mischung 3 : 1, wodurch eine Entwässerung und zugleich eine befriedigende Extraktion der Lipoide erreichbar ist. Das Ausgangsmaterial (z. B. innere Organe von Kaninchen, wie Lunge, Herz, Leber, Milz, Niere, Muskel, sowie auch Kot usw.) wird durch eine kleine Fleischhackmaschine oder Mikropresse getrieben und etwa 50—200 mg genau abgewogen. Nach unseren Untersuchungen ist eine Dauer von drei Stunden zur Extraktion genügend.

Beschreibung des Gerätes.

Der Kolben „K" — Fassungsraum etwa 30 ccm — ist mit dem 4-Kugelkühler „KK" durch Schliff verbunden. Am Halse des Kolbens sind bei „E" kegelförmige Einkerbungen angebracht, welche den kleinen Trichter „T" halten. Dieser ist mit 4—6 Löchern (Durchmesser etwa 1,5 mm) versehen, der Hals ist innen 2 mm weit. Das Kühlrohr endet beim Rande des Trichters und ist schräg abgeschliffen. Der Kolben wird auf einem elektrisch geheizten Wasserbade erwärmt.

Gang der Bestimmung.

Das zerhackte Untersuchungsgut wird z. B. an der Torsionswaage auf entfettete — und vorteilhaft auch aschefreie — Filterkegelchen abgewogen, die genau in den Trichtern hineinpassen[1]. Der Kolben wird mit 10 ccm der Alkohol-Äther-Mischung beschickt, das Filterkegelchen mit dem Trichter darin eingeschoben, der Kühler aufgesetzt und der Kolbeninhalt auf dem Wasserbade erwärmt. Die reine, warme (kondensierte) Extraktionsflüssigkeit tropft auf den Organbrei, welcher dadurch ständig mit der Alkohol-Äther-Mischung bedeckt ist. Die lipoidhaltige Lösung fließt langsam durch das Filter und gelangt in den Kolben zurück. Nach drei Stunden ist das Material erschöpfend extrahiert, der Kolben wird abgekühlt, das Lösungsmittel wird in einen Glaskolben überführt, mit 3mal je 5 ccm der Alkohol-Äther-Lösung nachgewaschen und auf genau 30 ccm aufgefüllt. Aus 2 ccm dieser verdünnten

[1] Die Fa. Carl Schleicher & Schüll hat auf unser Ersuchen in freundlicher Weise die unseren Forderungen entsprechende nahtlose Filterkegelchen hergestellt und zur Verfügung gestellt.

Lösung werden die „alkohol-äther-löslichen Lipoide" vorteilhaft nach dem Verfahren von L. Polláк[2] bestimmt.

Nachstehende Tabelle veranschaulicht einige Resultate unserer Mikroextraktion mit den Ergebnissen der Makroextraktion im Soxleth'schen Apparate verglichen.

Material	Methode			
	Mikro		Makro	
	Einwaage mg	%	Einwaage g	%
Muskel (Mensch)	130	3,68	9,814	3,46
„	165	3,48	11,340	3,67
„	190	4,16	13,160	4,00
„	135	1,20	17,112	1,19
„	127	4,78	15,526	4,76
„	168	4,35	15,790	4,18
Leber (Mensch)	205	5,54	14,338	5,66
„	143	4,14	15,140	4,10
„	200	2,20	16,660	2,15
„	110	2,10	15,160	2,30
Herz (Mensch)	150	3,90	14,150	3,69
„	180	2,45	13,970	2,50
„	130	1,69	13,110	1,74
„	150	1,50	11,340	1,60
Lunge (Mensch)	200	1,47	16,574	1,40
„	152	0,89	17,232	0,90
Leber (Kaninchen)	150	4,90	13,640	4,70
	188	2,68	12,158	2,33
Muskel „	170	2,03	15,220	2,04
Herz „	164	1,98	11,640	1,98

Die Genauigkeit der Extraktion mit unserem Apparate beträgt daher etwa ± 0,75%. Außer dieser Zuverläßlichkeit besitzt die Methode die allgemeinen Vorteile der Mikroverfahren: wenig Ausgangsmaterial, sparsames Arbeiten und rasche Durchführung.

[2] Lili Polláк, vgl. S. 190.

Zum Nachweis von Gallium mit Hilfe von Farbreaktionen.

Von

N. S. Poluektoff.

Aus dem Ukrainischen Chemisch-wissenschaftlichen Forschungsinstitut in Odessa.

(Eingelangt am 9. Januar 1936.)

Für den Nachweis von Gallium waren bisher nur Farbenreaktionen mit Chinalizarin[1] und Aluminon[2] bekannt. Es wurde deshalb versucht eine Farbenreaktion zu finden, die es erlaubt, den Galliumnachweis auch mit Hilfe einer Tüpfelreaktion auszuführen.

1. Nachweis des Galliums mittels Alizarin.

Alizarin, das schon für die Analoga des Galliums, Aluminium[3] und Indium[4] vorgeschlagen wurde, reagiert auch mit Gallium. Der hellrote Farbenlack, der nach Zusatz einiger Tropfen einer alkoholischen Alizarinlösung, eines Tropfens Ammoniak und kleiner Mengen von Chlorammonium zu einer Lösung von Galliumsalzen sich bildet, ermöglicht den Nachweis kleiner Galliummengen, wenn man mit einigen ccm Äther ausschüttelt; an der Trennungsfläche Äther-Wasser reichert sich dann der Farblack an, und es lassen sich noch 1 γ Gallium in 2 ccm der Lösung durch die Bildung eines rosagefärbten Niederschlages an der Trennungsfläche Äther-Wasser erkennen. Das entspricht einer Grenzkonzentration 1 : 2,000.000. Die analytische Auswertung der Alizarinreaktion für Gallium wird aber durch andere Elemente begrenzt, teils durch deren eigene sehr empfindliche Reaktion mit Alizarin, teils durch Bildung von farbigen Hydroxyden.

---

[1] E. Pietsch und W. Roman, Ztschr. anorgan. Chem. **220**, 219 (1934).
[2] R. Corey und H. Rogers, J. Am. Chem. Soc. **49**, 216 (1927).
[3] F. Feigl u. R. Stern, Ztschr. analyt. Chem. **60**, 9 (1921).
[4] A. S. Komarowsky und N. S. Poluektoff, Mikrochemie **14**, 227 (1935).

2. *Galliumnachweis mit Ferrocyanid und Mangan(II)salz.*

Eine sehr schwer lösliche Verbindung des Galliums, die eine analytische Verwendung findet, ist das Galliumferrocyanid, das als weißer Niederschlag ausfällt, wenn man eine saure Lösung von Galliumsalzen mit Alkaliferrocyanid versetzt[5]. Hierdurch läßt sich noch 0,1 mgr Ga nachweisen[6]. Wenn man die Fällung in Anwesenheit von Mangan(II)salz und eines Oxydationsmittels ausführt, so treten Erscheinungen auf, die für eine Farbenreaktion für Gallium ausgenützt werden können.

Bekanntlich reagieren Mangan(II)salze mit Ferricyanid unter Bildung eines braunen, unlöslichen Salzes. Einen gleichartigen Niederschlag erhält man auch, wenn man eine saure Lösung des Mangan(II)salzes mit einem Oxydationsmittel (KNO_2, $KBrO_3$) vermischt und hierauf ein Ferrocyanid zusetzt. Man kann nun die Konzentration des Oxydationsmittels und des Mangan(II)salzes so wählen, daß kein brauner Niederschlag des Mangansalzes entsteht; wird aber einer solchen Lösung ein Galliumsalz zugesetzt, so entsteht eine rötlichbraune Färbung oder ein Niederschlag von derselben Farbe. Offenbar induziert das entstehende Galliumferrocyanid die Fällung von Mangan(II)ferricyanid oder des Mangan(III)ferrocyanid.

Die Reaktion wird auf folgende Weise ausgeführt: Zu 1 ccm der neutralen oder schwachsauren Probelösung werden 3 ccm 0,5%ige $MnCl_2$-Lösung in 6—7 n-Salzsäure zugesetzt. Nachher wird die Lösung mit 5 Tropfen einer 1 n-Lösung von K_4FeCy_6, deren je 20 ccm mit 10 Tropfen 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung vermischt sind, versetzt. In Abwesenheit von Gallium bleibt die Lösung hellgelb gefärbt, aber in Anwesenheit desselben bildet sich ein rötlichbrauner Niederschlag oder eine Trübung von derselben Farbe. Wenn Gallium in kleinen Mengen vorliegt, so erscheint die Fällung nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit. 0,05 mgr Gallium (Grenzkonzentration 1:20.000) liefert eine rötlichbraune Trübung in ca. 5 Minuten. Aluminium und Indium geben diese Reaktion nicht. Zink bildet einen weißen Niederschlag, der den Nachweis kleiner Mengen Galliums beeinträchtigt. Der Nachweis

[5] Lecoq de Boisbaudran, Ztschr. analyt. Chem. **22**, 248 (1883).

[6] P. Browning und L. Porter, Am. J. Sci. (4), **44**, 222 (1917).

wird durch alle Metallionen beeinträchtigt, die in saurer Lösung schwerlösliche farbige Ferrocyanide bilden.

Als Tüpfelreaktion ausgeführt, ist dieser Nachweis wesentlich empfindlicher. Ausführung: Ein Tropfen der Probelösung wird in einem Porzellanschälchen mit 4 Tropfen 0,5%iger $MnCl_2$-Lösung in 6 n-HCl und 1 Tropfen 2,5%iger K_4FeCy_6-Lösung, vermischt mit 0,1 n-$KBrO_3$ (für je 20 ccm $K_4Fe(CN)_6$-Lösung 10 Tropfen $KBrO_3$-Lösung), versetzt. In Anwesenheit von Gallium erscheint ein rötlichbrauner Niederschlag oder eine Trübung von derselben Farbe. Auf diese Weise ist es möglich, 5 γ Ga in 0,04 ccm nachzuweisen (Grenzkonzentration 1 : 8000).

3. Galliumnachweis nach der Trennung von den anderen Elementen.

Die vorstehend beschriebene Reaktion ist nur in Anwesenheit einer beschränkten Zahl von Elementen anwendbar, da Co-, Ni-, Fe-, Cu-, V-, Mo-, U-, Ti- und Mn-Salze den Nachweis durch Bildung farbiger Ferrocyanide beeinträchtigen. Um Gallium in Anwesenheit derartiger Metalle, vornehmlich in Erzen und Mineralien, nachzuweisen, ist eine vorherige Trennung des Galliums notwendig. Aus der großen Zahl diesbezüglicher Methoden scheint das Verfahren von E. H. Swift[7] am geeignetsten zu sein: es besteht in einer Extraktion einer stark salzsauren Probelösung mit Äther und nachheriger Ausscheidung des Galliums aus dem Gemische der in Äther übergegangenen Elemente mit Ätzalkali als Gallat. Aus der erhaltenen Lösung des Gallats fällt man das Gallium durch Kochen mit Ammoniumacetat als basisches Salz aus. Der abfiltrierte Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und dann eine Kontrollreaktion mit $K_4Fe(CN)_6$ ausgeführt. Bei Verwendung dieser, etwas abgeänderten, Methode kann man Gallium von allen obenverzeichneten Elementen trennen und nachher eine Tüpfelreaktion zum Galliumnachweis ausführen.

Die von uns ausgeführten Versuche zeigten, daß die von Swift empfohlene Ausfällung des Galliums aus der Gallatlösung durch Kochen mit Ammoniumacetat für die Anreicherung kleiner Galliummengen wenig brauchbar ist.

[7] Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2375 (1924); ref. Ztschr. analyt. Chem. **66**, 466 (1925).

Wir haben deshalb die neuerdings von W. Geilmann und F. Wrigge[8] zur Galliumbestimmung empfohlene Fällung mit „Oxin" (o-Oxychinolin) zur Abscheidung des Galliums vor Anstellung der Tüpfelreaktion verwendet, wodurch die Erfassung von 20—30 γ Ga in 4 ccm möglich wird.

Ausführung: Das zu untersuchende Material (0,5—1,0 g) wird in Lösung gebracht und mit Salzsäure versetzt, bis die Konzentration an HCl etwa 5,5—6 n ist. Zinkblende oder Bleiglanz kann man in Salpetersäure auflösen. Nach Eindampfen zur Trockene löst man den Trockenrückstand in 3—5 ccm 5,5—6,0 n-Salzsäure. Aluminium wird in Salzsäure unter Zusatz von konz. Salpetersäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade[9] zur Trockene eingedampft und der Trockenrückstand wird mit 3—5 ccm 6 n-Salzsäure aufgenommen. Die erhaltene Lösung gießt man in eine Eprouvette mit eingeschliffenem Stöpsel und fügt 3—5 ccm Äther, der vorher mit 6 n-Salzsäure gesättigt war, zu, und schüttelt 1—2 Minuten aus. Die Ätherschicht wird mittels einer Pipette in einem Scheidetrichter (etwa von 25 ccm Inhalt) überführt und die wässerige Schicht neuerlich mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge werden durch zweimalige Ausschüttelung mit 2—3 ccm 5,5 n-HCl im Scheidetrichter ausgewaschen. Der Ätherauszug wird in eine Eprouvette übergeführt und durch Eintauchen in ein erwärmtes Wasserbad der Äther verdampft. Den Rückstand in der Eprouvette versetzt man mit 3 ccm Wasser, 1 Tropfen Phenolphtaleinlösung und soviel 4 n-NaOH bis Rosafärbung erscheint; hierauf versetzt man die Lösung mit einem Überschuß von 4 n-Natronlauge (gewöhnlich genügt ca. 0,5 ccm). Die Flüssigkeit wird zum Sieden erwärmt und durch ein kleines Filterchen in eine andere Eprouvette abfiltriert und zweimal mit je 1,0—1,5 ccm heißes Wasser nachgewaschen.

Zum Filtrat, das durch Phenolphtalein rosagefärbt ist, fügt man 2 Tropfen 5%iger alkoholischer Lösung des Oxins und nachher tropfenweise 25%ige Essigsäure bis zur Entfärbung der Lösung. Um eine bessere Ausfällung des Oxychinolats zu erzielen, wird die Flüssigkeit bis zum Sieden erwärmt und nachher abge-

[8] Ztschr. anorgan. Chem. **209**, 129 (1932).

[9] Bei der Badetemperatur ist ein Verlust des Galliums durch Verflüchtigung des $GaCl_3$ nicht zu befürchten, vgl. Swift, l. c.

kühlt. Die abgekühlte Lösung samt dem Niederschlag werden zentrifugiert, die Flüssigkeit abgegossen und der Niederschlag am Boden der Zentrifugierröhre nach 3—4maligem Auswaschen mit Wasser durch Erwärmen in 1—2 Tropfen konz. HCl gelöst. Mit einem Tropfen der erhaltenen Lösung kann dann in einem Porzellanschälchen die Tüpfelreaktion auf Gallium ausgeführt werden.

Auf diese Weise kann man 0,01—0,02% Gallium, wie die nachfolgenden Kontrollversuche zeigen, nachweisen. Um noch kleinere Mengen zu entdecken, muß man für Analyse größere Mengen des Untersuchungsmaterials verwenden.

Kontrollversuche mit einigen Mineralien.

1. Zinkblende.

0,5 g ohne Galliumzusatz	keine Reaktion.
0,5 g + 50 γ Gallium (0,01%) . .	schwache Reaktion.
0,5 g + 100 γ Gallium (0,02%) . .	deutliche Reaktion.

2. Bleiglanz.

0,5 g ohne Galliumzusatz	keine Reaktion.
0,5 g + 50 γ Gallium (0,01%) . .	deutliche Reaktion.
0,5 g + 100 γ Gallium (0,02%) . .	starke Reaktion.

3. Germanit[10] mit 0,74% Ga (wurde analog der Zinkblende bearbeitet).

0,05 g des Germanits (370 γ Ga) .	starke Reaktion.
0,01 g des Germanits (74 γ Ga) . .	deutliche Reaktion.

Herrn Prof. Dr. A. S. Komarowsky danke ich auch an dieser Stelle für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse und für wertvolle Ratschläge.

[10] Ich benutze die Gelegenheit, um hier meinen verbindlichsten Dank Herrn Prof. Dr. R. Berg (Königsberg) für das Germanitmuster, das er mir liebenswürdig zur Verfügung stellte, auszusprechen.

Eine direkte, quantitative Bestimmung kleiner Arsenmengen bei Gegenwart von Quecksilber.

Von

J. Gangl und H. Dieterich.

Aus der Bundesanstalt für Lebensmitteluntersuchung in Wien.

(Eingelangt am 10. Januar 1936.)

Nach D. Vitali[1] wird bei Gegenwart von Quecksilber die Reduktion des Arsens durch naszierenden Wasserstoff zu Arsenwasserstoff und damit der Nachweis und die Bestimmung des Arsens nach allen auf dieser Grundlage beruhenden Verfahren behindert; das besagt, daß die Gutzeit'sche Reaktion in allen ihren Ausführungsverfahren sowie die Marsh'sche Arsenspiegelbildung und die auf diesem Prinzipe aufgebauten Methoden bei Gegenwart von Quecksilber versagen. Da auch eine große Zahl anderer Mikrobestimmungsverfahren von Arsen auf dessen Reduktion zu Arsenwasserstoff beruhen und in der forensischen Chemie die Bestimmung kleiner Arsenmengen trotz der vielen sonstigen vorgeschlagenen Methoden fast ausschließlich mit Hilfe der Arsenspiegelbildung erfolgt und ferner die Mehrzahl der auf anderen Grundlagen aufgebauten Arsenbestimmungsverfahren durch die Gegenwart von Quecksilber gestört werden, ist für die praktische Analyse die Forderung berechtigt, daß die Bestimmung von Arsen den Nachweis der Abwesenheit von Quecksilber oder dessen vorherige Abscheidung zur Voraussetzung hat. Berücksichtigt man die weitverbreitete Verwendung von Quecksilberchlorid als Desinfektionsmittel und in verschiedenen Industriezweigen (z. B. bei Appreturen), so ergibt sich die grundsätzliche Bedeutung dieser Forderung für die toxikologische Analyse.

Nach den Angaben von Vitali ist die Ursache für die Verhinderung der Reduktion zu Arsenwasserstoff darin zu suchen, daß bei gleichzeitiger Gegenwart von Arsen und Quecksilber durch die

[1] Boll. Chim. Farm. 44, 49—55 (1905).

Einwirkung von naszierendem Wasserstoff eine gelbliche, später bräunliche Verbindung entsteht, die Arsen und Quecksilber in inkonstantem Verhältnis enthält. Durch die Bildung dieser Additionsverbindung soll das Arsen der weiteren Reduktion entzogen werden. Diese Ansicht ist bisher unwidersprochen geblieben und hat in allen Lehrbüchern für toxikologische Analyse Aufnahme gefunden. Auf der Bildung der erwähnten Additionsverbindung, die schon von FRANCESCHI[2] beobachtet wurde, ist eine große Zahl mikrochemischer Bestimmungsmethoden von Arsen aufgebaut, die in einer Arbeit von L. W. STROCK[3] kritisch erörtert wurden. Den Verlauf der Reduktion einer quecksilberhaltigen Arsenlösung kann man sich etwa durch folgende Reaktionsgleichungen veranschaulichen:

$$AsH_3 + 2\,HgCl_2 = \underset{\text{(gelb)}}{AsH(HgCl)_2} + 2\,HCl$$

$$AsH_3 + 3\,HgCl_2 = \underset{\text{(rotbraun)}}{As(HgCl)_3} + 3\,HCl$$

Wir hatten uns wiederholt mit der Bestimmung kleiner Arsenmengen (1 γ bis 1 mg in 1 g Substanz) in Produkten zu beschäftigen, die größere Mengen von Quecksilber enthielten. Die Abscheidung des Quecksilbers vor der Arsenbestimmung machte einige Schwierigkeiten, doch soll hier auf diese langwierigen Versuche nicht näher eingegangen werden, da später ein einfacher, direkter Weg für die Arsenbestimmung bei Gegenwart von Quecksilber gefunden wurde. Diese Arbeiten waren aber die Veranlassung zu einem eingehenden Studium des chemischen Verlaufes der Reduktionsverhinderung zu Arsenwasserstoff bei Gegenwart von Quecksilber.

Da durch die Arbeit von J. GANGL und J. VÁSQUEZ SÁNCHEZ[4] die MARSH'sche Arsenspiegelbildung zu einem Verfahren ausgebaut worden ist, das die quantitative Erfassung kleiner und kleinster Arsenmengen gestattet, konnten die Vorgänge bei der Reduktion in klarer Form verfolgt werden. Zur Vereinfachung wurde vorerst die Reduktion ausschließlich in der Kälte vorgenommen.

---

[2] Boll. Chim. Farm. **29**, 317 (1890).
[3] Ztschr. analyt. Chem. **99**, 321 (1934).
[4] Ztschr. analyt. Chem. **98**, 81 (1934).

Hierbei zeigte sich, daß die Arsenspiegelbildung bei Gegenwart von größeren Quecksilbermengen vollständig unterblieb, daß aber geringere Quecksilbermengen auch dann, wenn sie das Mehrfache des vorhandenen Arsens betrugen, die Reduktion zu Arsenwasserstoff nicht vollständig verhindern konnten. Im Verlauf der Reduktion machte sich die Gegenwart von Quecksilber, insbesondere durch die starke Verminderung der Wasserstoffentwicklung bei sonst gleichen Versuchsbedingungen, bemerkbar. Um die Möglichkeit auszuschalten, daß die Reduktion nur wegen des Mangels an nascierendem Wasserstoff nicht quantitativ verläuft, wurden die gleichen Versuche mit größeren Zinkmengen durchgeführt. Überraschenderweise wurde hierbei die Arsenabscheidung in Spiegelform auch schon bei der Reduktion in der Kälte bedeutend gesteigert. Bei den weiteren Versuchen wurde nun vorerst die verwendete Zinkmenge konstant gehalten und Quecksilber und Arsen in verschiedenem Ausmaße zugesetzt. Die Ergebnisse zeigten sofort, daß die Bindung des Arsens in keinerlei stöchiometrischem Verhältnis erfolgt und daß es somit unwahrscheinlich ist, daß das Arsen durch die Bildung einer Additionsverbindung zwischen Arsen und Quecksilber der Reduktion entzogen werden sollte.

Die folgende Tabelle I stellt einen kurzen Auszug aus den durchgeführten Untersuchungen dar und soll einen Überblick über die Einflüsse gestatten, die bei Gegenwart von Quecksilber hinsichtlich der Arsenspiegelbildung vorherrschen. Das Zink wurde in grober Pulverform (Merck, puriss. pulv. grossus — das Präparat wird neuerdings arsenfrei geliefert) verwendet. In 10 g des zugesetzten Quecksilbersulfates waren weniger als 0,1 γ Arsen enthalten. In allen Fällen wurde die Reduktion in der Kälte durchgeführt und auch nach Ablauf der Reaktion nicht zum Sieden erhitzt. Die gefundenen Arsenwerte bleiben daher in jedem Fall um das in Lösung gebliebene Arsen zu niedrig.

Aus der Zusammenstellung ist vorerst ersichtlich, daß die Variationen zwischen Arsen- und Quecksilbermengen keinerlei Einfluß auf die Arsenspiegelbildung selbst ausüben. Die Spiegelbildung ist vielmehr unmittelbar von dem Verhältnis zwischen Quecksilbermenge und nascierendem Wasserstoff, d. h. aktiver Oberfläche des verwendeten Zinks, abhängig. Es war tatsächlich möglich, in allen jenen Fällen, wo es in der Kälte bei Gegenwart von Quecksilber

zu keiner Arsenspiegelbildung mehr kam, eine solche immer dann zu erreichen, wenn die Zinkmenge vermehrt wurde. Die Gasentwicklung wird durch Quecksilber sehr stark vermindert, so zwar, daß bei Gegenwart von mehr als 1 mg Quecksilbersulfat im Reduktionskolben die Wasserstoffentwicklung bereits fast vollständig aufgehört hatte.

Um einen weiteren Beweis für die Unhaltbarkeit der Angaben von VITALI (l. c.) zu erbringen, haben wir durch Einleiten von Arsenwasserstoff in eine alkoholische Quecksilberchlorid-Lösung die Additionsverbindung hergestellt und fanden bestätigt, daß sie schon durch Zusatz von Wasser und leichtes Erwärmen unter Bildung von arseniger Säure und Abscheidung von Quecksilber gespalten wird. Darüber hinaus haben wir noch die Verbindung selbst im Zersetzungskolben reduziert und konnten bei entsprechender Versuchsanordnung eine unmittelbare quantitative Abscheidung

Tabelle I.

Nr.	Zugesetzte Menge an			Arsen gef.	Anmerkung
	Zink	Quecksilbersulfat	Arsen		
1	2 g grobes Pulver	0	26,2 γ	23,0 γ	
2	„	10 γ	26,2 „	20,8 „	Gasentwicklung bereits merklich träger
3	„	100 „	26,2 „	17,2 „	Gasentwicklung deutlich gehemmt
4	„	1 mg	26,2 „	14,4 „	Reaktion sehr träge
5	„	5 „	26,2 „	0	Kaum merkb. Reaktion
6	„	10 γ	52,4 „	40,2 „	Wie Nr. 2
7	„	100 „	52,4 „	37,0 „	„ „ 3
8	„	1 mg	52,4 „	26,8 „	„ „ 4
9	„	5 „	52,4 „	2,0 „	Kaum merkb. Reaktion
10	„	10 „	52,4 „	0 „	„ „ „
11	„	10 „	104,8 „	0 „	„ „ „
12	2 g feines Pulver	10 „	52,4 „	43,8 „	Gasentw. zieml. lebh.
13	2 g granul.	1 „	26,2 „	0 „	Keine merkb. Gasentw.
14	10 g „	1 „	52,4 „	0 „	„ „ „
15	20 g „	1 „	104,8 „	0 „	„ „ „

des Arsenspiegels erzielen. Somit ist erwiesen, daß der die Arsenspiegelbildung störende Einfluß des Quecksilbers darin zu suchen ist, daß dieses die Bildung von naszierendem Wasserstoff verhindert, bezw. herunterdrückt, wodurch die Reduktion des vorhandenen Arsens verzögert wird. Die Behinderung der Entwicklung des naszierenden Wasserstoffes dürfte dadurch bedingt sein, daß sich metallisches Quecksilber auf der Oberfläche des Zinks niederschlägt. Durch Vergrößerung der Zinkoberfläche kann auch tatsächlich in allen Fällen eine genügende Menge an naszierendem Wasserstoff erzeugt werden.

Während die bisherigen Versuche so durchgeführt wurden, daß die Reduktion in der Kälte erfolgte, wurde nunmehr versucht, die Wasserstoffentwicklung durch Erhitzen lebhafter zu gestalten. Tatsächlich gelang es so, wie aus der Tabelle II hervorgeht, zu einer quantitativen Arsenreduktion auch bei Gegenwart einer größeren Quecksilbermenge zu kommen. Der Zusatz an Quecksilbersulfat konnte hiebei bis auf die Hälfte (dem Gewichte nach) des verwendeten Zinks gesteigert werden, ohne daß die Arsenbestimmung in irgend einer Form gestört wurde. Wenn aber der Quecksilberzusatz noch weiter gesteigert wurde, war es schließlich auch nach langem Kochen nicht mehr möglich, das Arsen vollständig zu reduzieren. Durch weitere Zugabe von Zink konnten aber auch in diesen Fällen die noch vorhandenen Arsenreste als Arsenwasserstoff ausgetrieben und bestimmt werden.

Die Gegenwart von Quecksilber zeigt sich im Reduktionsraum durch einen charakteristischen Reaktionsablauf an. Die Lösung trübt sich und die Bildung von Zinkamalgam kann man auch dann noch unmittelbar verfolgen, wenn kaum mehr als 10 γ Quecksilber vorhanden sind. Die Gasentwicklung ist auffallend träge und hört bei Gegenwart größerer Quecksilbermengen nahezu gänzlich auf.

Schließlich hat sich folgende Versuchsanordnung für die quantitative Bestimmung kleiner Arsenmengen bei Gegenwart von Quecksilber bewährt. Zur Verwendung kommt der seiner Grundlage nach bereits von Gangl und Vázquez Sánchez[5] beschriebene Apparat[6], dessen Funktion aus der beigegebenen Abbildung zu ersehen ist.

[5] Ztschr. analyt. Chem. **98**, 92 (1934).

[6] Der Apparat wird von der Fa. Paul Haack, Wien IX, hergestellt.

Der Reduktionskolben (R) ist mit einem Gasleitungsrohr versehen, das mit einem Wasserstoffgasometer in Verbindung steht. Das kapillare Einleitungsrohr ist unten abgebogen, um ein Rücksteigen der Reduktionsgase zu verhindern. Mittels eines Zweiweghahnes (Z) kann das kapillare Röhrchen mit einem Trichter (T) verbunden werden, in den die zu untersuchende Lösung eingefüllt wird. Der Reduktionskolben ist mittels Glasschliff mit einem Kühler (Kühlraumlänge 10 cm) verbunden. Das rechtwinkelig ab-

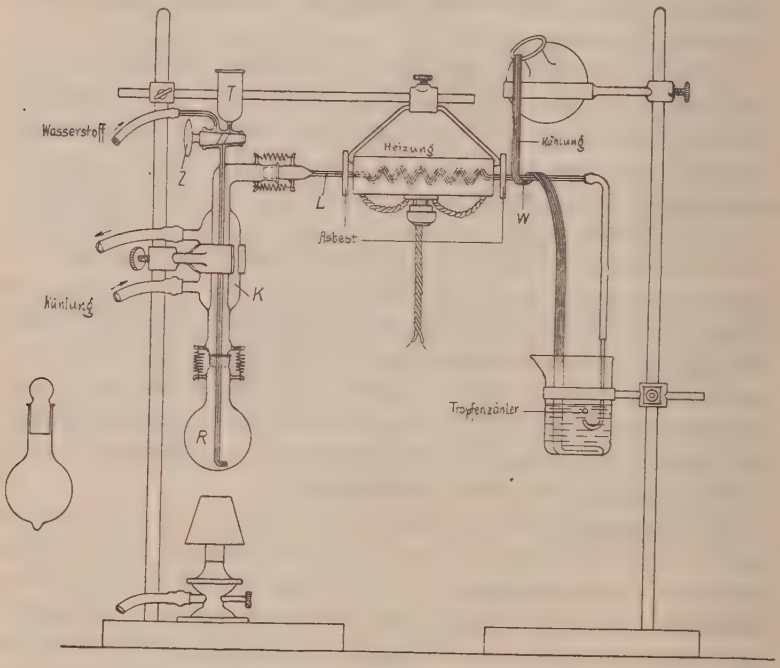


Abb. 1.

gebogene Steigrohr ist mit einem Schliff versehen, in den ein Quarzröhrchen paßt, mit einer inneren Weite von 1 mm und einem 2 cm langen kapillaren Teil bei L, dessen innerer Durchmesser 0,2 mm beträgt. Der spiralig ausgebildete Teil des Rohres kann mit einem elektrischen Heizkörper zum Glühen gebracht werden. Der Glühraum selbst ist durch zwei kleine Asbestplatten von den kühlen Rohrteilen abgetrennt. Bei W wird das Quarzrohr mit Hilfe

eines Wollfadens oder eines dünnen Dochtes, der in Wasser taucht, gekühlt. Das Ende des Quarzrohres ist mit einem Röhrchen verbunden, das unter Wasser endet und mit Hilfe der Blasenzählung eine Schätzung der Gasentwicklungsgeschwindigkeit gestattet. Das beigefügte Titrationskölbchen hat sich für die maßanalytische Bestimmung des Arsengehaltes des abgeschiedenen Arsenspiegels bewährt.

Die Arsenbestimmung bei Gegenwart von Quecksilber erfolgt in ähnlicher Weise wie sie in der erwähnten Arbeit für die Arsenbestimmung bei Abwesenheit von Quecksilber angeführt ist:

Ungefähr 2 g arsenfreies, grob gepulvertes Zink werden in den Entwicklungskolben gebracht und nachdem dieser mit dem Rückflußkühler verbunden und das Glührohr angeschlossen ist (die Schliffe sind leicht zu fetten), wird die Luft durch Durchleiten eines lebhaften, gereinigten Wasserstoffstromes (die Reinigung erfolgt durch Waschen mit Permanganat-Schwefelsäure) vollständig aus der Apparatur vertrieben. Die Abwesenheit von Sauerstoff ist auf die übliche Art leicht nachweisbar. In der Regel ist die Luft nach 5 Minuten langem Durchleiten von Wasserstoff aus der Apparatur entfernt. Hierauf wird das Rohr zum Glühen gebracht und bei W gekühlt.

Nunmehr läßt man die zu prüfende Substanz in schwefelsaurer Lösung (ca. 3 n) durch den Hahntrichter T langsam zufließen, wobei die Geschwindigkeit der Gasentwicklung so eingestellt wird, daß die beim Blasenzähler aufsteigenden Gasblasen eben noch gut voneinander unterschieden werden können. Unter diesen Verhältnissen werden etwa 20 ccm Wasserstoff in der Minute entwickelt. Nachdem die ganze Lösung zugefügt ist, wird der Trichter mehrmals mit kleinen Portionen Schwefelsäure (ca. 3 n) nachgespült. Das Zufügen der Lösung und die Geschwindigkeit des Nachfüllens richtet sich nach der Geschwindigkeit der Gasentwicklung. Diese wieder ist in hohem Grade von der vorhandenen Quecksilbermenge abhängig. Wenn in der zu prüfenden Lösung mehr als 1 mg Quecksilber vorhanden ist, kommt es in der Kälte zu keiner merkbaren Wasserstoffentwicklung. Daher kann die ganze Lösung sofort zugesetzt werden. Auch weiterhin hält man die Gasentwicklung ungefähr konstant, und zwar durch Erhitzen des Reduktionskolbens. Bei geringen Quecksilbermengen wird man entsprechend der

Gasentbindung nach ca. 15 Minuten mit dem Erhitzen beginnen, während bei reichlicherem Vorhandensein von Quecksilber (über 1 mg) sofort nach dem Zufließen der Lösung mit dem Erhitzen des Reduktionskolbens eingesetzt wird. Das Erhitzen selbst hat vorsichtig und langsam zu geschehen, da bei größerem Quecksilbergehalt bei einer Temperatur von etwa 70° plötzlich eine lebhafte Wasserstoffentwicklung einsetzt. Dabei wird die Entwicklung von Wasserstoff manchmal so lebhaft, daß man den Brenner entfernen

Tabelle II.

Nr.	Zugesetzte Menge an			gef. Arsen	Anmerkung
	grobem Zinkpulver	Quecksilbersulfat	Arsen		
1	2 g	10 γ	13,1 γ	13,0 γ	Leicht gehemmte Gasentwicklung. Nach 10 Min. langer Red. in der Kälte zum Sieden erhitzt. Versuchsd. 1 St.
2	„	10 „	26,2 „	26,4 „	
3	„	10 „	52,4 „	52,2 „	
4	„	10 „	104,8 „	104,1 „	
5	„	10 „	209,6 „	208,8 „	
6	„	100 mg	13,1 „	13,3 „	In der Kälte keine merkliche Gasentwicklung. Gleich nach Zufügen der Arsenlösung erhitzt. Erhitzungsdauer zirka 45 Minuten.
7	„	100 „	26,2 „	26,0 „	
8	„	100 „	52,4 „	52,1 „	
9	„	100 „	104,8 „	104,6 „	
10	„	100 „	209,6 „	208,2 „	
11	„	500 „	52,4 „	52,0 „	
12	„	1 g	52,4 „	51,8 „	
13	„	2 „	52,4 „	23.7 „	Red. nicht mehr quantitativ
14	10 „	2 „	52,4 „	52,2 „	

und den Reduktionskolben etwa durch Auflegen der Hand kühlen muß. Nicht nur am Verlauf der Gasentwicklung, sondern auch an der charakteristischen Amalgamierung des Zinks läßt sich die Gegenwart auch ganz geringer Quecksilbermengen vermuten. Die Erhitzung wird schließlich bis zum Sieden gesteigert und solange ausgedehnt, daß die Reduktionsdauer etwa 1 Stunde beträgt. Falls in der zu prüfenden Lösung nicht mehr als 1 g Quecksilbersulfat vorhanden war, wird das Arsen quantitativ in Spiegelform abgeschieden. Jedenfalls ist aber immer dann, wenn beim Zufügen der schwefelsauren Lösung überhaupt keine merkbare Gasentwicklung

eintritt, der Versuch unter der Verwendung der mehrfachen Zinkmenge zu wiederholen.

Der Arsengehalt des abgeschiedenen Spiegels wird, wie in der schon mehrfach erwähnten Arbeit angegeben ist, auf titrimetrischem Wege bestimmt. Die Bestimmungsgenauigkeit für Arsen beträgt unter den angegebenen Bedingungen bei Gegenwart von Quecksilbersulfatmengen, die die halbe Gewichtsmenge des verwendeten Zinks betragen, $\pm$ 0,5 γ. Bei Verwendung von 10 g Zink kann somit noch ein Teil Arsen neben 10 Millionen Teilen Quecksilbersulfat quantitativ erfaßt werden, während die qualitative Erkennbarkeit noch um den zehnfachen Betrag günstiger liegt.

Tabelle II bringt einen Auszug aus den Ergebnissen der Arsenbestimmung bei Gegenwart bestimmter Quecksilbermengen.

Berichtigungen.

In der Arbeit von L. Wolf, W. Düsing und A. Martos (Mikrochemie 18, 185 [1935]) ist in der tabellarischen Aufstellung auf Seite 189

statt 5,3 zu lesen: 5;
statt 5,6 zu lesen: 6;
statt 5,5 zu lesen: 5;
statt 6,6 zu lesen: 7;
statt 5,5 zu lesen: 5.

In der Arbeit von K. Heller, G. Kuhla und F. Machek (Mikrochemie 18, 193 [1935]) soll es heißen:

Seite 196, Zeile 6: „viele“ statt „die“;
Zeile 8: „seine“ statt „die“;
in der letzten Zeile des 2. Absatzes ist „könnten“ zu streichen.

Seite 206, 9. Zeile des 2. Absatzes: „polarographische“.

Seite 210, Versuch Nr. 25: „313“ statt „3.13“.

Seite 221, Zeile 4: „stört“ statt „stören“.

Sammelreferat.

Physikalische Methoden II: Die Dielektrizitätskonstante.

I. Teil.

Von

Fritz Pavelka und Josef Kirigin-Mardegani.

Chemisches und physikalisches Laboratorium des Radiowerkes E. Schrack, A.-G., Wien.

(Eingelangt am 28. Oktober 1935.)

Die Einführung physikalischer Methoden in die analytische Chemie hat besonders im letzten Jahrzehnt große Fortschritte gemacht. Dies hängt damit zusammen, daß viele der auftauchenden Probleme mit den Mitteln der klassischen Analytik nicht mehr oder manchmal nur auf sehr umständliche Weise zu lösen waren. Die physikalischen Methoden ergänzen eben in wertvollster Weise ein wesentliches Charakteristikum der chemischen Methoden: Während sich die chemischen Methoden bei sehr verwandten Stoffen (Gruppen im periodischen System, homologe Reihen) auf integrierende Merkmale stützen, ist man gerade in diesen Fällen auf Grund physikalischer Methoden imstande, die erwünschte Differenzierung vornehmen zu können.

Die Heranziehung der D.K. für chemische Zwecke erfolgte erst verhältnismäßig spät. Sie wurde früher lediglich zur physikalischen Charakterisierung von Stoffen benützt, wobei die Methoden zunächst so primitiv waren, daß eine Verwendung für analytische Zwecke kaum in Frage gekommen wäre. Erst die gemeinsam mit der Entwicklung der Verstärkerröhre im vorigen Jahrzehnt erfolgte Durchbildung der Hochfrequenztechnik ergab die Grundlage zur Konstruktion hochwertiger Wechselstrombrücken, die den

Anforderungen bezüglich Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, die vom analytischen Standpunkt gestellt werden müssen, gerecht werden können.

Trotz der interessanten Lösungen, denen viele Probleme durch Einbeziehung der Messung der D.K. zugeführt werden konnten, standen einer breiteren Einführung der D.K. als analytisches Kriterium dennoch bedeutende, im Wesen der Sache begründete Hindernisse im Wege.

Diese waren dadurch gegeben, daß zur Messung der D.K. prinzipiell verschiedene Wege eingeschlagen werden können, wobei in jedem Falle in der Ausführung der Apparatur Varianten möglich sind. Dazu kommt, daß das Gebiet, soweit es die Technik des Messens der D.K. betrifft, für den Chemiker gewöhnlich außerhalb des Interessenkreises liegt, so daß die Mitarbeit eines in der Hochfrequenzmeßtechnik Erfahrenen unerläßlich scheint. Das Ergebnis ist heute jedenfalls eine Fülle von nach verschiedenen Gesichtspunkten durchgeführten Arbeiten. Die Tatsache, daß ein Teil der Untersuchungen nicht mit der nötigen Einsicht in die Fehlerquellen durchgeführt ist, bringt auch in die Resultate eine gewisse Verwirrung, was zunächst in Verbindung mit vielen in der Literatur ohne rechtes Ergebnis geführten Diskussionen vom Betreten dieses für jeden Zweig der Chemie überaus wichtigen Gebietes abschrecken könnte. Dagegen muß hier betont werden, daß die Benützung der D.K. dem Chemiker auf jedem Gebiete eine exakt zu messende Größe an die Hand gibt, die bei der Verfolgung mannigfaltigster Erscheinungen wertvollste Dienste leistet.

Im folgenden soll versucht werden, auf Grund einer mit der gebotenen Vorsicht durchgeführten kritischen Auswahl eine Übersicht des heutigen Standes der Verwendung der D.K. in der chemischen Forschung zu geben: Eine Zusammenfassung der Methoden des Messens in streng geordneter Form soll die Einführung in die bezügliche Literatur erleichtern (I. Teil), eine Zusammenstellung von ausgeführten Untersuchungen wird am besten de vielfältige Anwendbarkeit der Messung der D.K. zur Lösung heterogenster Probleme aufzeigen (II. Teil).

Zur Bestimmung der D.K. können alle jene Erscheinungen herangezogen werden, deren Abhängigkeit von der D.K. bekannt ist.

Dafür kommen vor allem folgende Effekte elektrischer Natur in Betracht:

I. Die Kapazität eines Kondensators ist der D.K. des den Raum zwischen den Elektroden erfüllenden Mittels proportional, aber nur dann, wenn alle Kraftlinien im Dielektrikum verlaufen. Auf Grund dieser Erkenntnis führen alle Verfahren der Kapazitätsmessung zu einer Bestimmung der D.K., wenn die Leerkapazität der Anordnung entweder durch Rechnung oder durch Eichung bestimmt werden kann [1]. Somit erscheinen die auf Kapazitätsmessung beruhenden Verfahren vor allem für Relativmessungen geeignet (Kondensatormethoden).

II. Auf einen in einem dielektrischen Medium zwischen zwei auf festem Potential gehaltenen Elektroden drehbar aufgehängten Körper wirkt ein Drehmoment, das der D.K. des Mediums proportional ist. Diese Erkenntnis folgt aus dem für beliebige Medien erweiterten COULOMB'schen Elementargesetz der Elektrostatik (Ponderomotorische Methoden).

III. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen in einem unmagnetischen Medium ist verkehrt proportional der $\sqrt{\varepsilon}$ (ε ... Dielektrizitätskonstante). Dies folgt aus den MAXWELL'schen Gleichungen für das elektromagnetische Feld. Ist somit die Wellenlänge einer Schwingung in Luft λ_0, im Dielektrikum λ, so gilt für ε bezogen auf Luft:

$$\sqrt{\varepsilon} = \frac{\lambda_0}{\lambda}, \quad \varepsilon = \frac{\lambda^2_0}{\lambda^2} = \frac{c^2}{c_0{}^2} = n^2,$$

wenn c und c_0 die betreffenden Fortpflanzungsgeschwindigkeiten und n das Brechungsvermögen für langwelliges Licht aus Luft in das Dielektrikum ist. Nur selten stimmt dieser Wert des Brechungsvermögens mit dem im sichtbaren Gebiet ermittelten optischen Wert überein, u. zw. nur dann, wenn im Infrarot keine Bereiche anomaler Dispersion (Absorptionsgebiete) auftreten. Gut erfüllt wird die Bedingung im Bereich der HERTZ'schen Wellen, d. s. die Kurz- oder Ultrakurzwellen der Radiotechnik (DRUDE'sche Methoden)[2].

[1] Oft verwendete Eichflüssigkeiten sind Toluol: H. ISNARDI, Ztschr. Physik, 9, 156 (1922). Benzol: J. ESTERMANN, Ztschr. physikal. Chem., B. 1, 140 (1921).

[2] Neben diesen angeführten, wurden auch andere Effekte zur Bestimmung der D.K. ausgenützt. Nach ARTHUR BRANLEY (Journ. Franklin Institute 206,

Wenn es sich darum handelt, für eine besondere Messung eine Auswahl unter den angegebenen prinzipiell unterschiedenen Methoden zu treffen und sie gegebenenfalls entsprechend zu modifizieren, kommt es insbesondere

A. auf die Leiter- oder Halbleiter-Eigenart des Probekörpers und

B. auf die mechanische Form an, in der er zur Verfügung steht.

Zu Punkt A ist zu bemerken, daß die Eigenschaft des Dielektrikums, leitfähig zu sein, dem Auftreten eines der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa$ verkehrt proportionalen Widerstandes entspricht, den man sich parallel zur Versuchskapazität liegend denken kann. Für einen Plattenkondensator gilt, wenn alle Kraftlinien im Dielektrikum verlaufen: $C = \frac{\varepsilon F}{4\pi d}$ est. Einheiten, für Luft: $C = \frac{F}{4\pi d}$ hierin bedeutet F die Plattenfläche und d den Plattenabstand; andererseits ist der Widerstand $R = \frac{d}{\varkappa F}$; die Größe $\frac{d}{F}$ kann entweder aus einer Kapazitätsmessung des luftgefüllten Kondensators oder einer Widerstandsmessung für eine Kondesatorform ein für alle Mal bestimmt werden. Mit ihrer Hilfe kann bei annähernd bekanntem $\varkappa$ ohne Widerstandsmessung R bestimmt werden. Die

649) läßt sich aus der interferometrisch gemessenen Elektrostriktion, die in Kochsalzlösungen verschiedener Konzentration durch ein starkes elektrisches Feld (Potentialdifferenz 3000—7000 Volt) verursacht wird, durch Vergleich mit Messungen an Wasser die D.K. der Lösungen berechnen, u. a. wird gefunden, daß sich die Abhängigkeit der D.K. ε von NaCl-Lösungen von der Konzentration y (im Gebiet von $0.71—2.13 . 10^{-2}$ n) wenn die D.K. des Wassers ε_0 ist, darstellen läßt durch: $\varepsilon^2 = \varepsilon^2_0 (1—15.7\ y)$ und für ganz geringe Konzentrationen etwa durch $\varepsilon = \varepsilon_0 (1—7.85\ y)$.

H. Zahn [Ztschr. f. Physik, **31**, 362 (1925)] untersucht nach einer Versuchsanordnung von Schäfer und Grossmann [Ann. d. Phys. (4) **31**, 455 (1910)] die Abhängigkeit der D.K. von der Konzentration in LiCl-Lösungen. Gemessen wird die Intensitätsänderung eines elektrischen Strahlungsfeldes durch einen dielektrischen Zylinder, an dem die Wellen abgebeugt werden. Ob der Zylinder auf das Feld verstärkend oder abschwächend wirkt, hängt nur von seiner D.K., seinem Radius und der Wellenlänge ab. Gegen den störenden Einfluß des elektrolytischen Leitvermögens wird stets die Feldänderung durch den Zylinder aus der Versuchssubstanz, verglichen mit der Feldänderung durch eine Vergleichssubstanz bekannter D.K. und gleicher Leitfähigkeit.

Größe $\frac{d}{F}$ behält diese Bedeutung auch bei, wenn die Kondensatorform nicht mehr so einfach zu berechnen ist [3].

Die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ kann leicht aus einem der chemischen oder physikalischen Tabellenwerke entnommen werden.

Außer diesen Möglichkeiten, durch Abschätzung den Betrag des etwaigen Parallelwiderstandes zur Versuchskapazität zu ermitteln, gibt es eine approximative Bestimmung der Grenze, von der ab die Leitfähigkeit berücksichtigt werden muß von K. Højdendahl [4]. Ein sich selbst überlassener geladener Kondensator verliert mit der Zeit seine Ladung. Jene Zeit, in der seine Ladung auf den halben Wert gesunken ist (Halbwertszeit), läßt sich berechnen zu

$$T = \frac{4\pi}{9} 10^{-11} \ln 0{\cdot}5 \cdot \frac{\varepsilon}{\varkappa} \quad (\varkappa \text{ in } cm^{-1} \cdot \Omega^{-1}).$$

Ist T nur 1000mal größer als die Schwingungsdauer der elektrischen Schwingung $\left(= \frac{1}{\nu}\right)$, so kann die Leitfähigkeit vernachlässigt werden. (Über den Einfluß der Leitfähigkeit siehe den Teil II dieses Referates in der nächsten Nummer der Mikrochemie.)

Meßmethoden.

Im folgenden soll die Technik des Messens der D.K. in großen Zügen behandelt werden. Ganz allgemein hat zu gelten, daß die Richtigkeit der Ergebnisse außer von den prinzipiellen und apparatetechnischen Voraussetzungen in ganz besonderem Maße von der Sorgfalt abhängt, die zum Aufspüren und zur zweckmäßigen Beseitigung ursprünglich auch schwer ersichtlicher experimenteller Zufälligkeiten aufgewendet wird. Viel richtiger als eine übertriebene rechnerische Auswertung, die weit mehr Stellen als absolut richtig vortäuscht als bei der Messung wahrgenommen werden konnten, ist eine zielbewußte und unvoreingenommene Abgrenzung der Genauigkeit nach oben und unten. Dies bedingt eine scharfe Unterscheidung zwischen Abgleich- oder Ableseempfindlichkeit und absoluter oder relativer Wertgenauigkeit. Sicher ist es für die

[3] W. Graffunder u. R. Weber, Ann. d. Phys. (5) **9**, 887 (1931). P. Schupp, Ztschr. f. Physik, **75**, 84 (1932).

[4] K. Højdendahl, Ztschr. physikal. Chem. B. **20**, 54 (1933).

Messung günstig, wenn die Ablesempfindlichkeit sehr erhöht ist, doch ist es die Folge einer richtigen Einschätzung der Meßgenauigkeit, auf die Angabe allzuvieler Stellen zu verzichten.

Wenn im folgenden dargetan wird, wie viele Komponenten die Meßgenauigkeit beeinflussen, so soll dies nicht abschrecken, Messungen vorzunehmen. Die Mühe, die durch eine unvoreingenommene Betrachtung der Schwierigkeiten entsteht, macht sich bezahlt durch Reproduzierbarkeit und Übereinstimmung und somit Richtigkeit der Ergebnisse[5].

I. Kondensatormethoden.

1. Elektrostatische Methoden sind die ältesten, die zur Messung der D.K. herangezogen wurden. Die Ursache ist ihre große Einfachheit, da zur Messung nur ein empfindliches Elektrometer benötigt wird. Dem relativ geringen Aufwand an experimentellen Mitteln steht die nicht allzu gute Reproduzierbarkeit und eine bescheidene Genauigkeit der Meßergebnisse entgegen. Die absolute Messung beruht nach der elektrostatischen Definition der Kapazität $C = \frac{Q}{V}$ auf einer Ladungs- und Spannungsmessung. Unmittelbar auf diesem Prinzip fußen einige „klassische Methoden", die im wesentlichen unverändert heute noch gerne angewendet werden. Die Ladung kann ballistisch gemessen werden und die Spannung V leicht mit einem beliebigen Gleichstromvoltmeter genung genau festgestellt werden. Befindet sich im Galvanometerkreis ein größerer Widerstand, so ist der ballistische Ausschlag der ihn verursachenden Ladung direkt proportional[6].

[5] Über die Methodik findet man eine Übersicht bzw. zusammenfassende Darstellungen bei:

H. Geiger u. K. Scheel, Handbuch der Physik, Berlin, Springer, 1927, Bd. XVI, S. 540 ff.

W. Wien u. F. Harms, Handbuch der Experimentalphysik, Berlin, Akad. Verl. Ges., 1932, Bd. XI, 2. Teil.

F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, Leipzig-Berlin 1927.

H. Hellmann, Ann. d. Phys. (5) **19**, 623 (1934).

R. Fürth, Kolloidchem. Beih. **28**, 314 (1929).

O. Blüh, Physikal. Ztschr. **27**, 226 (1926).

A. Vašiček, Chem. Listy, vidu prumysl. **27** (1933).

[6] F. Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik, Leipzig-Berlin, 1927, S. 559 ff.

Der Meßvorgang (siehe Abb. 1) besteht in einer Ladung des Kondensators C bei bekannter Spannung V und aus der Entladung über ein ballistisches Galvanometer G. Die Umschaltung erfolgt für weniger genaue Messungen durch eine Quecksilberwippe. Bei genaueren Messungen muß durch raschere Umschaltung erreicht werden, daß die ganze Ladung des Kondensators durch das Galvanometer fließt. Insbesondere bei Halbleitern besteht die Gefahr, daß ein Teil der Ladung sich über den Kondensator entlädt. Für eine vollkommenere Anordnung kommt z. B. als Stromschlüssel eine elektromagnetisch angezogene Feder in Frage; es sind auch

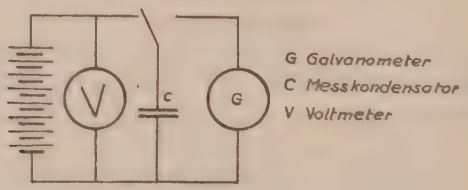


Abb. 1.

Anordnungen beschrieben, bei denen die Umschaltzeit höchstens 10^{-7} Sekunden beträgt [7]. Die gleiche Schaltung kann auch für Relativmessungen angewendet werden. Wenn durch Entladung bekannter Kapazitäten zu jedem Ausschlag der zugehörige Kapazitätswert ermittelt wird, ergibt dies eine lineare Eichkurve, aus der leicht der Wert einer unbekannten Kapazität durch ihren ballistischen Ausschlag ermittelt werden kann.

Es existieren auch Versuche, die Berechtigung der statischen Methode gegenüber der „dynamischen" Methode insbesondere der Überlagerungsmethode zu beweisen [7a]. Bei gleicher Exaktheit können durch die statische Methode, wenn nur die spannungsführenden Teile des Elektrometers genügend isoliert sind, Kapazitäten jeder Größe in der gleichen Anordnung mit gleicher Genauigkeit gemessen werden. Nur eine fixe Normalkapazität ist zur Eichung erforderlich. Günstig erweist sich der Gebrauch eines Hoffmann-

[7] G. Oplatka, Physikal. Ztschr. **34**, 296 (1933).
[7a] H. Lampe, Ztschr. f. Phys. **79**, 254 (1932).

schen Duantenelektrometers [7b]. Es ist auf einer Steinkonsole erschütterungsfrei aufgebaut. Im Prinzip ist es einem Quadrantenelektrometer mit erhöhter Ladungsempfindlichkeit sehr ähnlich. Interessant ist, wie die Leistungsfähigkeit der statischen Methode gezeigt wird. Die Kapazität eines HOFFMANN'schen Zylinderkondensators [8] wird berechnet, statisch gemessen, sowie dynamisch nach einer Überlagerungsmethode bestimmt. Die Diskrepanz zwischen den Meßergebnissen nach den verschiedenen Methoden ist kleiner als 0,1%.

2. Brückenmethoden. Da Kapazitäten zu messen sind, kommen nur Wechselstrombrücken in Frage, die analog den Wheatstonebrücken für Gleichstrom aufgebaut sind [9]. Je nachdem Wechselstrom von niedriger Frequenz, Tonfrequenz (bis 20.000 Hz) oder Hochfrequenz (über 50.000 Hz) verwendet wird, unterliegt der Aufbau und die Handhabung weitgehenden Änderungen. Der Hauptgrund für die so häufige Anwendung der Wechselstrombrücken zur Messung von Kapazitäten und damit von Dielektrizitätskonstanten liegt in der Genauigkeit der Methode

---

[7b] Vgl. GEIGER-SCHEEL, Handbuch der Physik, XVI, S. 245.
G. HOFFMANN, Physikal. Ztschr. **13**, 480 (1912).
N. ZIGERT Ztschr. f. Phys. **46**, 668 (1928).
K. ENGEL u. W. S. PFORTE, Physikal. Ztschr. **32**, 86 (1931).

[8] G. HOFFMANN, Ann. d. Phys. [4] **42**, 1196 (1913).
Der Aufbau des HOFFMANN'schen Zylinderkondensators (Dielektrikum ist Luft) gestattet es, seine Kapazität ohne längere Verbindungsleitungen in den Meßkreis einzuschalten. Im metallischen Hohlzylinder sind zentrisch und luftisoliert verschieden dicke Stäbe genau bestimmter Länge (auf 0,01%) einbringbar. Die Kapazitätsänderungen, die durch verschieden starke Stäbe bewirkt werden, lassen sich leicht theoretisch ermitteln. Das elektrische Feld besteht nämlich aus einem homogenen mittleren Teil und einem inhomogenen Endfeld. Für den homogenen Teil des Zylinderkondensators gilt die Formel der Potentialtheorie:

$$\left(C = \frac{l}{2 \ln \frac{r_a}{r_i}} \text{ est. E.} \right)$$

wenn r_a und r_i den äußeren bezw. den inneren Zylinderdurchmesser bedeutet. Bei welchen extremen Stablängen eine Veränderung des Endfeldes auftritt, muß experimentell festgelegt werden.

[9] B. HAGUE, Alternating current bridge methods. London, 1923.

selbst bei kleinen Kapazitätswerten und in der Tatsache, daß hier die Leitfähigkeit des zu untersuchenden Dielektrikums nicht nur für die Genauigkeit der Messung unschädlich, sondern sogar zugleich mit der Kapazität in einem Vorgang gemessen werden kann.

In der ursprünglichen NERNST'schen Anordnung[10] für Tonfrequenz wird das Leitvermögen durch Flüssigkeitswiderstände nur kompensiert, aber nicht gemessen. Die schematische Anordnung, mit der auch heute noch gemessen wird, ist in Abb. 2 gezeigt. Nach

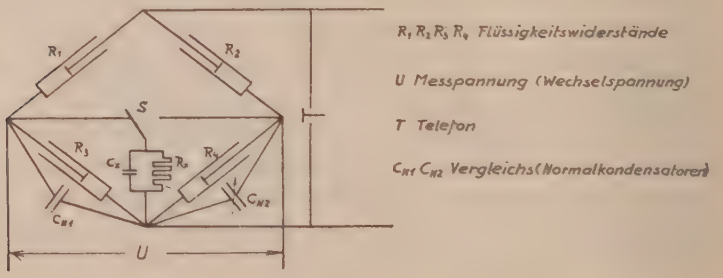


Abb. 2.

dem NERNST'schen Prinzip wurden eine Reihe von Brückenanordnungen entwickelt und gelegentlich auch Fehlerquellen und Genauigkeit diskutiert[11].

C_x wird zu C_{x1} parallel geschaltet und mit C_{x2} Tonminimum erzeugt. Gelingt dies nicht, so müssen auch die Widerstände R_3 und R_4 variiert werden. Hierauf schaltet man mit dem Schalter S C_x zu C_{x2} parallel und erzeugt wieder Tongleichgewicht. Die Anfangs- und Endeinstellung von C_{x2} ergibt in ihrer Differenz die doppelte Kapazität von C_x.

---

[10] W. NERNST, Ztschr. physikal. Chem. **14**, 622 (1894).
TURNER, ebenda **35**, 385 (1900).

[11] J. HADAMARD, Compt. rend. hebd. Séances Acad. Sci. **194**, 1799 (1932).
T. NAUTY und M. VALET, ebenda **194**, 883 (1932).
A. CHRÉTIEN, ebenda **192**, 1385 (1931).
L. HEARTSHORN und D. A. OLIVER, Proceed. Roy. Soc. London. Serie A. **123**, 664.
H. SACK, Physikal. Ztschr. **28**, 199 (1927).
J. C. PHILIPS, Ztschr. physikal. Chem. **24**, 18 (1897).

Gegen diese Meßart kann vom meßtechnischen Standpunkt nichts eingewendet werden, wenn die Schaltelemente durch moderne Normalwiderstände und Normalmeßkondensatoren ersetzt werden. Von den Normalwiderständen für Wechselstromgebrauch muß in erster Linie Winkelfreiheit verlangt werden; bei den 100 und 1000 Ohm-

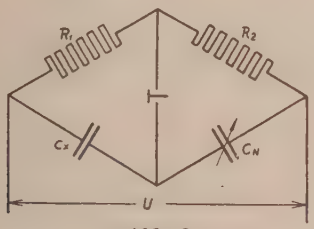


Abb. 3.

stufen ist die Zeitkonstante meist am kleinsten. Die normalen Meßkondensatoren sind im Bereich von 1 μF bis 0,001 μF Glimmerkondensatoren mit sehr kleiner Ableitung und für noch kleinere Kapazitäten bis zu Teilen von 1 $\mu\mu$F Luftkondensatoren mit verschwindend kleiner Ableitung. Sollen nahezu ableitungsfreie Kapazitäten mit ebensolchen Normalkondensatoren gemessen wer-

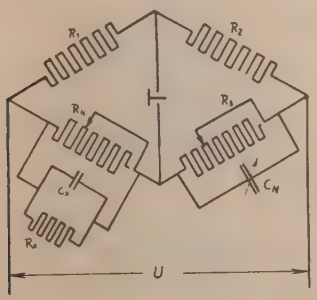


Abb. 4.

den, so kann die Schaltung nach Abb. 3 vereinfacht werden. Es ist dann: $C_x = C_N \cdot \frac{R_2}{R_1}$ und $\frac{R_2}{R_1} \lessgtr 1$,

wenn C_x größer als die größte verfügbare Normalkapazität ist.

Ist bei dieser einfachen Schaltung keine Null-Einstellung des Indikators zu erreichen, so muß Vorsorge zum Phasenabgleich ge-

treffen werden, der z. B. nach Abb. 4 vorgenommen werden kann. Hier erzielt man Brückengleichgewicht für

$$C_x = \frac{R_2}{R_1} C_N$$

$$\frac{1}{R_x} = \frac{1}{R_4} \cdot \frac{R_2}{R_1} - \frac{1}{R_3}.$$

Einer von den Widerständen R_3 oder R_4 braucht eventuell nur in Stufen veränderlich sein. R_1 und R_2 besitzen oft den gleichen Wert.

Der Aufbau einer Brücke kann unter Umständen keine leichte Aufgabe sein. Es liegen zwar von verschiedenen Firmen fertige Meßbrückenmodelle für Wechselstrom vor, doch können bei aller hiezu aufgewendeten Arbeit viele dieser Anordnungen nur durchschnittlichen Ansprüchen genügen. Außerdem sind die oft kost-

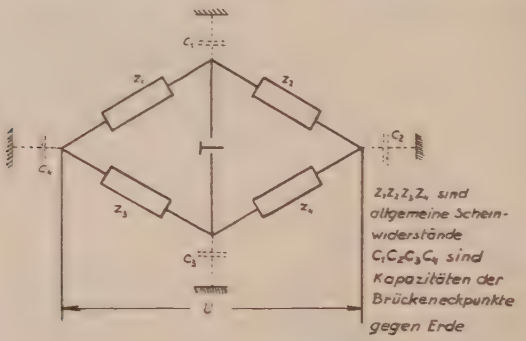


Abb. 5.

spieligen einzelnen Elemente für anderweitige Verwendung blockiert.

Die Schwierigkeiten des Aufbaues einer Brücke liegen insbesondere darin, die bei höheren Tonfrequenzen unbeabsichtigten, aber leicht auftretenden gegenseitigen Beeinflussungen der Brückenteile untereinander möglichst zu vermeiden. Hiezu werden die einzelnen Zweige und auch die Zuleitungen am besten metallisch abgeschirmt. Es ist zweckmäßig, die Teile getrennt abzuschirmen und die zu den Schirmen hin liegenden, nun definierten Kapazitäten

dem Zweig parallel zu legen, in welchem sie den geringsten Einfluß zeigen [12].

Mindestens ebenso wichtig wie die Berücksichtigung dieser Kapazitäten ist auch die Diskussion der Fehler, die durch Erdung eines Brückenpunktes auftreten können (Abb. 5). Ein Brückeneckpunkt muß im allgemeinen geerdet werden, um die Wirksamkeit der Erdkapazität wenigstens der Eckpunkte zu vermeiden oder zu definieren. Die Erdung soll so durchgeführt werden, daß das Nullinstrument eine möglichst kleine Spannung gegen Erde erhält. Deshalb wird jener Stromzuführungspunkt gerne geerdet, der vom Nullinstrument durch einen möglichst kleinen Widerstand getrennt ist. Außerdem fälscht eine kleine Kapazität parallel zu einem kleinen Widerstand wenig dessen Winkel (Abb. 6).

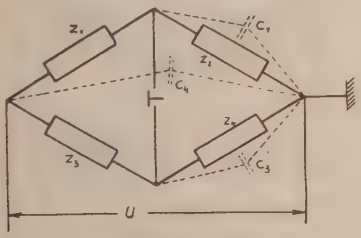


Abb. 6.

Mitunter kann es ratsam sein (z. B. wenn die Brücke hochohmig ist und die durch Schirmung den Widerständen parallel liegenden Kapazitäten störend sein könnten) gar keinen Brückenpunkt direkt zu erden, sondern durch einen Wagnerzweig [13] den Indikator auf Erdpotential zu bringen (Abb. 7). Es wird zunächst die Hauptbrücke 1, 2, 3. 4 abgeglichen, dann die Hilfsbrücke 4, 3, 2, 5. Durch den ersten Abgleich wird 1 und 3 auf gleiches Potential gebracht, durch den zweiten Abgleich 3 auf Erdpotential. Nach neuerlichem Abgleich von 1, 2, 3, 4 ist 1 und 3 auf Erdpotential.

Zur Erzeugung von Tonfrequenzen bestimmter Schwingungszahl eignen sich Stimmgabelsummer, Magnetsummer, Induktorien usw. Einwandfrei lassen sich bestimmte Frequenzen am besten durch Röhrensender spezieller Bauart erzeugen. Prinzipiell wird

[12] Th. Walcher, E. u. M., **50**, 518 (1932).
[13] K. W. Wagner, E. T. Z. 1911, 1001.

die Niederfrequenz in ihnen entweder durch additive oder multiplikative Überlagerung zweier hochfrequent schwingender Kreise erzeugt. Additive Überlagerung erzeugt Schwebungen, daher werden die diesbezüglichen Apparate Schwebungssummer genannt. Multiplikative Überlagerung erfolgt in neuester Bauart durch eine Mischoktode, wie sie für Superheterodynempfänger in Verwendung stehen. Im Betrieb ist darauf zu achten, daß Stromquellen (Summer, Röhrengeneratoren) dann maximale Leistung in die Brücke abgeben, wenn ihr innerer Widerstand dem Scheinwiderstand der

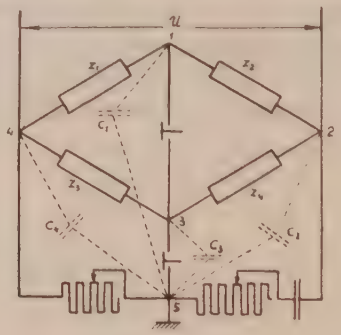


Abb. 7.

Brücke gleich ist. Bei großer Verschiedenheit wird es notwendig sein, mittels eines Übertragers (Transformators) passender Übersetzung die nötige Anpassung zu erzielen.

Als Indikator für Tonfrequenz ist das Telephon unerreichbar, gegebenenfalls unter Vorschaltung eines ein- oder mehrstufigen Röhrenverstärkers. Auf diese Weise können noch kleinste Spannungen hörbar gemacht werden. Mit einem Detektor und einem hochempfindlichen Voltmeter ist auch ein objektiver Abgleich möglich. Dieser Weg wird insbesondere dann beschritten werden müssen, wenn es sich um nicht mehr hörbare Frequenzen handelt.

Der Aufbau einer Wechselstrombrücke vereinfacht sich bedeutend, wenn sie nur aus Ohm'schen Widerständen besteht. Eine solche Brücke kann zur Kapazitätsmessung verwendet werden, wenn die Kapazität durch eine bekannte Selbstinduktion kompensiert wird, was im Resonanzfall eintritt (Abb. 8). Hat der Versuchskondensator jedoch eine größere Ableitung, so sind die Gleichge-

wichtsbedingungen der Brücke sehr kompliziert. Anderenfalls ist $C = \frac{1}{\omega^2 L}$, da die Frequenz in den Ausdruck eingeht, muß sie sehr genau bekannt sein, eventuell durch eine Frequenzmeßbrücke bestimmt werden[14].

Sehr beliebt ist der Betrieb von Brücken mit Hochfrequenz. In diesem Falle spielen nämlich die Ableitungen nur dann eine Rolle, wenn sie sehr groß sind, so daß oft die vereinfachte Schaltung nach Abb. 3 anwendbar ist. Dafür haben wieder kleine Streukapa-

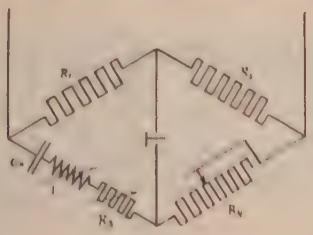


Abb. 8.

zitäten einen viel größeren Einfluß, weshalb dem Aufbau der Brücke noch größere Aufmerksamkeit geschenkt werden muß; doch vermindert sich die Fehlergefahr bei symmetrischer Anordnung um Bedeutendes.

Besonders soll auf eine Apparatur mit festeingebauten Bestandteilen für Netzanschluß von M. v. Ardenne hingewiesen werden[15]. Diese arbeitet mit Frequenzen von 30.000 bis 300.000 Hz (1000—10.000 m Wellenlänge).

Als Stromquellen eignen sich Röhrensender mit Rückkopplungs- oder Balanceschaltung. Als Indikatoren dienen unter anderen zum Abgleich der Hochfrequenzbrücke Thermoelemente oder in besonderen Anordnungen auch das Telephon. Entweder ist der Brückenstrom von vorneherein mit einer Niederfrequenz moduliert[16],

[14] Es sei hier erwähnt, daß z. B. zur Messung der Kapazität von Sperrschichten, die Gleichrichterwirkung zeigen, pulsierender Gleichstrom verwendet wird. Wie aus der Schaltung in Abb. 26 ersichtlich ist, wird die Sperrschichte durch eine Serienschaltung von Widerstand und Kapazität dargestellt. Siehe hiezu: A. Güntherschulze u. H. Betz, Ztschr. f. Physik, 31, 106 (1931).

[15] Siehe auch: K. Schlesinger, E. T. Z. 52, 133 (1931).

[16] G. Hedestrand, Ztschr. physikal. Chem. 135, 36.

oder man erzeugt durch Überlagerung der Brückenhochfrequenz mit einer anderen hochfrequenten Schwingung fester Schwingungszahl eine niederfrequente Schwebungsfrequenz, die mittels Detektor hörbar gemacht wird [17].

3. Barrettermethoden. Sie eignen sich vorzüglich zu sehr genauen Messungen der Dielektrizitätskonstante und der Leitfähigkeit bei Hochfrequenz. Als Indikatoren werden hier Hitzdrahtwiderstände (z. B. in Form kleiner Lämpchen), die als Barretter bezeichnet werden, verwendet. Die Meßmethode selbst ist

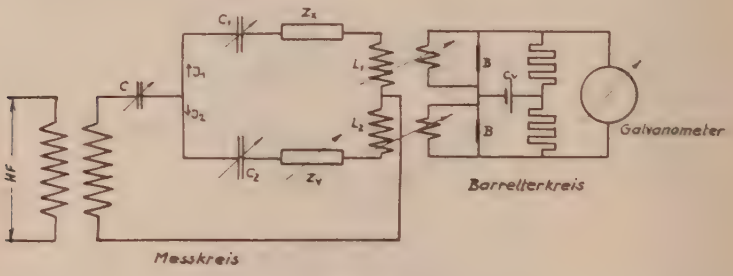


Abb. 9.

im allgemeinen eine Substitutionsmethode, wodurch Fehler durch Unsymmetrien, die bei gewöhnlichen Hochfrequenzwechselstrombrücken sehr gefährlich sein können, vermieden sind. Außerdem sind die Barretteranordnungen in ihrer üblichen Ausführung auch dadurch überlegen, daß die Empfindlichkeit in der Nähe des Nullpunktes nicht quadratisch, sondern nur linear abnimmt. Das Meßprinzip ist aus der Schaltung Abb. 9 ersichtlich [18]. Mit C wird die Frequenz des Meßkreises eingestellt; bei der Messung wird nicht auf Verschwinden eines Stromes, sondern auf Gleichheit der Verzweigungsströme J_1 und J_2 und damit auch der Ströme J_1' und J_2' eingeregelt, wenn der Aufbau des Barretterkreises und die Kopplungen genau symmetrisch sind. Zuerst erzeugt man im Galvanometer G dadurch Maximalausschlag, daß man mit C_1 und C_2 die Selbstinduktivitäten L_1 und L_2 kompensiert, so daß nur die relativ kleinen, möglicherweise sogar gleich großen Wicklungswiderstände

[17] R. Skanke u. E. Schreiner, Physikal. Ztschr. **28**, 597 (1927).
[18] M. Wien, Physikal. Ztschr. **31**, 793 (1930).

der Induktivitäten übrig bleiben. Hierauf bemüht man sich, das Galvanometer in die Nullstellung zu bringen, was eintritt, wenn im Vergleichszweig der gleiche Widerstand nach Betrag und Phase liegt wie im Meßzweig.

Eine besondere Anordnung zur Messung von Elektrolyten bedient sich einer Löschfunkenanordnung an Stelle eines Hochfrequenzoszillators [19], die konstante Energie, Frequenz und Amplitude aufweist. Ungedämpfte Hochfrequenzschwingungen können nämlich nicht mehr vernachlässigbare Fehler durch Wärmewir-

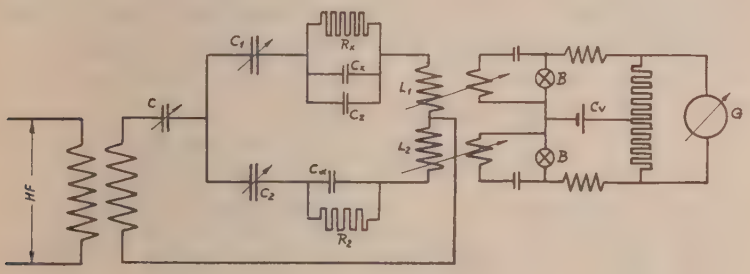


Abb. 10.

kung im Elektrolyten hervorrufen [20]. Abb. 10 zeigt die Anordnung, die sich im wesentlichen mit der früher beschriebenen Anordnung nach Abb. 9 deckt, jedoch an Stelle der Hochfrequenz von einer Löschfunkenstrecke betrieben wird. HF ist die hochfrequente Meßspannung, B die Barretterlämpchen.

Wenn C_v und L in Serienresonanz stehen, so wird erst dann das Galvanometer G in Nullstellung sein, wenn

$$\frac{1}{R_x} + j\omega C_x + j\omega C_x = \frac{1}{R_2} + j\omega C_2$$

ist, oder $R_2 = R_x$, $C_x = C_2 - C_x$.

[19] O. Neese, Ann. d. Phys. (5) 8, 929 (1931). Brauchbare Löschfunken-Generatoren sind unter anderem beschrieben in: Physikal. Ztschr. 11, 311 (1910); Jahrb. d. drahtl. Tel. 4, 135 (1911); Jahrb. d. drahtl. Tel. 1, 469 (1908); Ann. d. Phys. (4) 25, 625 (1908).

[20] Die Nachteile einer Löschfunkenanordnung liegen unter anderem in der schwierigen Einstellung des Kopplungsgrades zwischen Erreger- und Sekundärkreis sowie in der Schwierigkeit die Frequenz zu ändern.

Für diesen Fall ist nämlich die in den beiden Barretterlämpchen durch den Meßkreis erzeugte zusätzliche Erwärmung des Drahtes und damit die Widerstandsänderung die gleiche.

Die auf dem Barretterprinzip fußenden Methoden sind besonders zu Untersuchungen bei sehr hohen Feldstärken geeignet[21]. Führt man das Substitutionsverfahren ein und koppelt den Barretterkreis galvanisch anstatt induktiv, so können Dielektrizitätskonstanten noch bei Feldstärken bis zu 300.000 Volt pro Zentimeter untersucht werden. Abb. 11 zeigt die Anordnung nach J. Malsch. Die Schwingungen werden auch hier mit einer Funkenstrecke im Entladungskreis über L, C und F und die Verzweigung erzeugt. Durch C kann die Frequenz des Kreises beliebig reguliert werden.

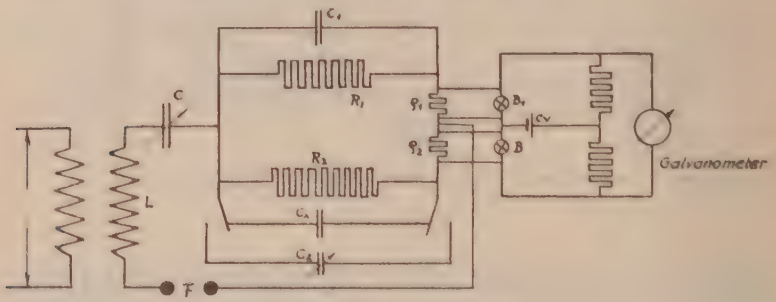


Abb. 11.

Die Messung wird so vorgenommen, daß man durch C_v den gleichen Strom schickt wie durch C_1 und so nicht auf Galvanometerausschlag Null einstellt. Dabei bleibt der Zweig R_1, C_1 unverändert. Die schädliche Wirksamkeit einer Leitfähigkeit von C_v hängt hier von der Größe der Leitfähigkeit, von der D.K. und den Parametern des Schwingungskreises ab. Theoretische Untersuchungen finden sich in der zitierten Arbeit.

Prinzipiell etwas entfernt von den meisten Ausführungsformen der Barrettermethode ist die Serienresonanzmethode, die als Relativmethode überaus verläßliche Ergebnisse liefert[22]. Als Stromquelle dient ein Hochfrequenzoszillator, also ungedämpfte Schwingungen. Für die Messung werden nicht nur die bei-

[21] J. Malsch, Physikal. Ztschr. **29**, 770 (1928).
[22] M. Wien, Ann. d. Phys. (5) **11**, 429 (1931).

den Kreise, Abb. 9, kompensiert, sondern auch durch Verändern von C_1 eine vollständige Resonanzkurve des Kreises aufgenommen. Aus ihrer Lage und aus der Höhe des Amplitudenmaximums läßt sich Leitfähigkeit und D.K. festlegen. Zusätzliche Schaltkapazitäten u. ä. können bei Wellenlängen von 10—20 m bis zu 1% Fehler verursachen. Nach Aufnahme der Resonanzkurve bei eingeschaltetem Meßkondensator wird dieser ersetzt durch eine Flüssigkeitszelle mit Natriumchlorid- oder Kaliumchloridlösung, wobei darauf zu achten ist, daß der Zweig hinsichtlich Kapazitäts-, Widerstands- und Potentialverteilung möglichst ungeändert bleibt. Nun versucht man durch Variation der D.K. und Leitfähigkeit der Flüssigkeitszelle die gleiche Resonanzkurve zu erzielen. Gelingt dies, so sind die bekannten Daten der Eichflüssigkeit die gleichen wie die des zu untersuchenden Stoffes. Die Leitfähigkeit der Kompensationsflüssigkeit kann leicht durch Ändern ihrer Konzentration verändert werden, während die D.K. und damit die Kapazität durch Mischen mit einer Flüssigkeit verschiedener D.K. variiert werden könnte. Da hiedurch die Eichflüssigkeit ihren Charakter zu sehr ändern würde, wird ein anderer Weg eingeschlagen. Es wird am besten eine zweite Flüssigkeitszelle parallel geschaltet, in die Mischungen von reinem Alkohol und destilliertem Wasser gebracht werden, deren D.K. und Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und vom spezifischen Gewicht bekannt ist. Die beiden Kompensationszellen sind zusammengeschmolzen.

Selbstverständlich muß man bei allen diesen Messungen darauf achten, daß die Temperatur konstant bleibt. Schwankungen, die von außen oder durch die Heizung mit dem Hochfrequenzstrom verursacht werden, sind durch rasches Messen, bzw. Wiederholung der Messung zu vermeiden, bzw. unschädlich zu machen.

4. Resonanzmethoden. Darunter werden im allgemeinen jene Methoden verstanden, bei denen von zwei miteinander gekoppelten Schwingungskreisen der eine auf den anderen abgestimmt wird. Die Resonanz wird durch den Maximalausschlag eines Wechselstromanzeigeinstrumentes festgestellt. Eine solche Anordnung wird (Abb. 12), wie folgt, zur Kapazitätsmessung verwendet: Man stellt zuerst mit C_N auf Resonanz ein und schaltet hierauf C_x hinzu.

Um die gleiche Resonanzlage zu erhalten, muß nun C_N um die Kapazität von C_x vermindert werden.

Als Stromquelle werden Hochfrequenzgeneratoren verwendet, von denen peinlichste Frequenz- und Amplitudenkonstanz verlangt wird. Für Hochfrequenzschwingungserzeuger können verschiedenste Oszillatorschaltungen Verwendung finden, so z. B. die Dreipunktschaltung, die SCHRACK'sche Balanceschaltung, die ohnehin allgemein geläufig sind. Die Frequenzkonstanz kann durch Verwendung eines Piezoquarzes nach üblichen Methoden gesichert wer-

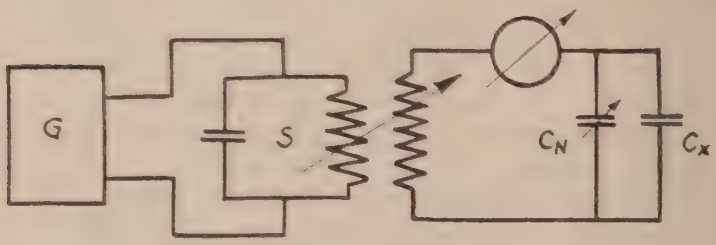


Abb. 12.

den: am häufigsten verwendet werden Wellenlängen zwischen 3 und 20 m[23].

Die Resonanzmethoden sind für die Kapazitätsmessung in sehr vielen Modifikationen ausgebildet worden. Eine der ursprünglichen und prinzipiell einfachen Durchführungsformen besteht aus drei Kreisen, einem Sendekreis, einem Resonanzkreis und einem Detektorkreis, die miteinander induktiv gekoppelt sind[24] (Abb. 13). Der Sendekreis wird gespeist von einem 2-Röhren-Gegentakt-Hochfrequenz-Generator (G) nach HOLBORN[25]. S ist der Schwingungskreis. Seine elektrische Dimensionierung ist im wesentlichen durch die Kapazität und Induktivität der Zuleitungen und der Röhre selbst gegeben, so daß nur durch Änderung der Zuleitun-

[23] A. CHRÉTIEN, F. LAURENT, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **195**, 792 (1932). J. H. C. JONSTONE und J. WARREN WILLIAMS, Phys. rev. (2), **34**, 1483 (1929).

[24] P. WALDEN, H. ULICH u. O. WERNER, Ztschr. physikal. Chem. **115**, 377 (1925); ebenda **116**, 261 (1925); ebenda **129**, 417 (1927).

[25] F. HOLBORN, Ztschr. f. Physik. **6**, 328 (1921).

gen die Wellenlänge in dem geringen Ausmaß zwischen 3 und 6 m geändert werden kann. Die Amplituden und Frequenzkonstanz wurde von den Autoren geprüft und für ausreichend gehalten. Die induktive Kopplung zwischen den einzelnen Kreisen soll möglichst lose sein, um schädliche Rückbeeinflussungen des Resonanz- und Detektorkreises auf den Sender, und damit Frequenzänderungen, zu vermeiden. Als Kopplungsorgane dienen am besten einfache Schleifen. Der Resonanzkreis besteht aus dem Versuchskondensator C_x und, parallel dazu, einer meßbar variablen Kapazität C_N Im besonderen Fall besteht der Versuchskondensator aus einem sich nach unten und nach oben verjüngenden Glaskölbchen, in des-

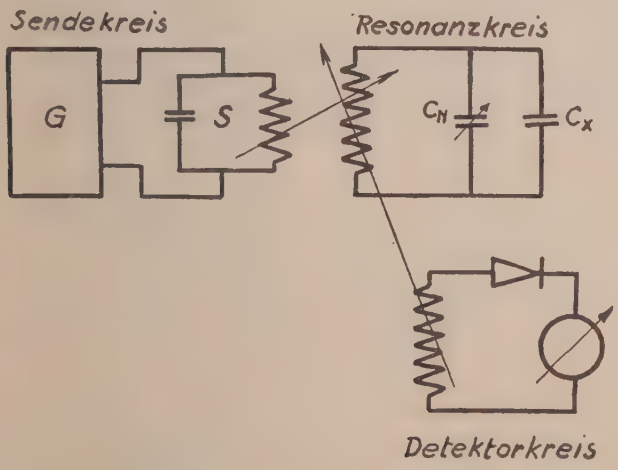


Abb. 13.

sen aufgeschliffener Kappe zwei kräftige Platindrähte im effektiven Abstand von 3 mm eingeschmolzen sind. Gegen äußere Einflüsse soll der Versuchskondensator elektrostatisch abgeschirmt sein.

Als Indikatoren sind am besten Gleichstrominstrumente hoher Empfindlichkeit mit vorgestaltetem Kristalldetektor oder Vakuumthermokreuz geeignet. Wie bei allen Kapazitätsmessungen an Medien, deren Leitfähigkeit eine Rolle spielt, muß auch hier auf ihren Einfluß Rücksicht genommen werden. Die Verfasser berechnen

den Einfluß eines Parallelwiderstandes zur Kapazität auf die Eigenfrequenz des Resonanzkreises und finden, daß hier die Vortäuschung einer zu hohen Dielektrizitätskonstante infolge dieses Einflusses erst Bedeutung erlangt, wenn den Kapazitäten Widerstände von 10.000 Ohm oder weniger parallel liegen.

Diese Ergebnisse stehen aber im Gegensatz zu den Untersuchungen der meisten anderen Autoren. Die Behauptung der Verfasser[26], daß ihre Messungen auch ohne Berücksichtigung der Leitfähigkeit und der Kopplungsfestigkeit richtig erhalten wurden, erregt berechtigte Zweifel[26].

Diese, dem Resonanzverfahren anhaftenden Schwierigkeiten wurden später allgemein genauer beachtet und Wege zur Auffindung fehlerbedingender Einflüsse und ihre zweckentsprechende Beseitigung gefunden[27]. Die Rückwirkung des Resonanzkreises auf den Sender kann durch Beobachtung des im Senderkreis fließenden Anodengleichstromes beurteilt werden. Die Festigkeit der Kopplung kann aus der Abhängigkeit des Anodenstromes von der Resonanzkreisabstimmung entnommen werden. Zu enge Kopplung kann auch bei sehr geringer Leitfähigkeit bedeutende Fehler im Gefolge haben. Eine weitere Prüfung der Kopplungsfestigkeit erfolgt durch Analyse der Senderschwingungen bei vollständiger Resonanz mit einem sehr lose angekoppelten LECHER'schen System. Die durch Leitfähigkeit verursachten Fehler werden am besten dadurch eliminiert, daß die D.K. der zu messenden Substanz stets gegen die einer Testlösung von Kaliumchlorid gleicher Leitfähigkeit gemessen wird. Der Einfluß einer Frequenzinkonstanz des Senders wird am einfachsten durch Einschluß jeder Messung zwischen zwei Kaliumchloridmessungen, die gleich sein müssen, vermieden.

Bedenkt man die unberechenbaren Einflüsse, denen man bei Anwendung der induktiven Kopplung ausgesetzt ist, liegt es nahe, andere Kopplungsarten zu versuchen. Verwendung fanden eine kapazitive Kopplung zwischen Resonanzkreis und Detektorsystem[28], für leitfähige Substanzen aber erscheint diese Art wenig

[26] Siehe auch: H. HELLMANN und H. JAHN, Ann. d. Phys. (4) **86**, 687 (1928).
H. RIECKHOFF, Ann. d. Phys. (5) **2**, 577 (1929).
H. HELLMANN, Ann. d. Phys. (5) **19**, 623 (1934).

[27] P. HERMINGER, Ann. d. Phys. (5) **20**, 413 (1934).

[28] H. RIECKHOFF, Ann. d. Phys. (5) **2**, 577 (1929).

empfindlich. Eine galvanische Kopplung scheint hingegen große Vorteile aufzuweisen (Abb. 14).

L ist eine kleine Induktivität, die zur Verminderung der Dämpfung dient, T ein Thermoelement oder besser ein Kristalldetektor. Mit dieser Anordnung können leicht symmetrische Resonanzkurven erhalten werden.

Wendet man magnetische Kopplung an, so wird die Resonanzkurve verzerrt und ihr Maximum verlagert. Die Asymmetrie durch Verlagerung des Maximalausschlages ist dadurch bedingt, daß der Detektorkreis nicht nur vom Meßkreis, sondern auch direkt vom Oszillator beeinflußt wird, und zwar verhältnismäßig umso mehr, je loser er an den Resonanzkreis oder an den Meßkreis gekoppelt ist. Da der Ausschlag bei Resonanz mit zunehmender Leitfähigkeit der Probesubstanz wegen der erhöhten Dämpfung abnimmt, der durch direkte Einwirkung des Senders auf den Detektorkreis bewirkte Nullausschlag hingegen unverändert bleibt, so nimmt mit

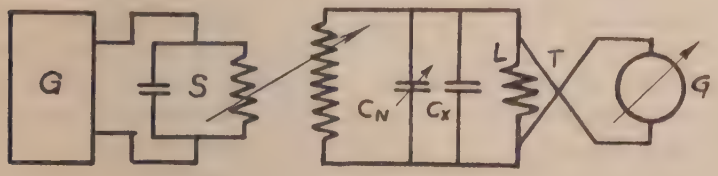


Abb. 14.

Zunahme der Leitfähigkeit auch die Asymmetrie und damit die Verfälschung des D.K.-Wertes zu. Aus diesem Grunde sind Messungen, bei welchen das Detektorinstrument bei vollständig verstimmtem Resonanzkreis Ausschläge zeigt, wertlos und zu vermeiden. Werden gute Isolatoren als Dielektrika gemessen, wird diese Störung unmerklich.

Auf einer Resonanzmethode beruht ein leicht zu handhabender Apparat zur Messung der D.K. von Berliner und Rüter[30]. Die Frequenz kann zwischen 8 und 3000 m verändert werden. Der Sendekreis besteht aus einem Oszillator, dessen Frequenz durch einen Schwingungskreis aus einer Selbstinduktion und einer variablen Kapazität bestimmt ist. Dieser wirkt über einen lose ange-

[30] Berliner u. Rüter, Kolloid-Ztschr. 47, 251 (1929).

koppelten, aperiodischen Zwischenkreis auf einen ebenfalls lose angekoppelten, aber auf eine fixe Wellenlänge eingestellten Resonanzkreis. Zuerst wird die variable Kapazität des Sendekreises mit dem Drehkondensator so variiert, daß die Sendefrequenz der Eigenfrequenz des fixen Resonanzkreises gleich ist. Dann wird zum Drehkondensator des Sendekreises der Versuchskondensator parallel geschaltet und wieder auf Resonanz eingestellt. Der Unterschied der Einstellungen am Drehkondensator ergibt die unbekannte Kapazität. Dieser Apparat wird vor allem für die Schnellwasserbestimmung verschiedenster Substanzen vorgeschlagen und die Skala des Drehkondensators direkt in Prozenten Wasser geeicht. Es ist klar, daß dieses Verfahren nur dann wirklich genaue Ergebnisse liefern wird, wenn die Frequenzreproduzierbarkeit des Senders sehr großen Ansprüchen genügt.

Eine prinzipielle Verbesserung des Resonanzverfahrens besteht darin, daß die Resonanzeinstellung durch diejenigen Einstellungen des Abstimmkondensators links und rechts von der theoretischen Resonanzlage ersetzt wird, bei denen die Galvanometerausschläge im Detektorkreis gleich sind[31]. Da rechnerisch abgeleitet wurde, daß der Mittelwert dieser beiden Kapazitäten bei Festhaltung der Intensität unabhängig von einem zum Meßkondensator parallel liegenden Widerstand ist und der so gefundene Wert vom Resonanzwert nur dann verschieden ist, wenn Kondensatoren mit beträchtlicher Ableitung untersucht werden, zeigt sich dieses Verfahren dem anderen überlegen. Es stellt gleichsam einen Übergang von einem Resonanzverfahren zu einem Intensitätsverfahren vor[32].

Ein Verfahren, das allem Anschein nach geeignet ist, viele der sonst leicht auftretenden Fehler zu beseitigen, beruht darin, daß, wie beim Wien'schen Verfahren[33], vollständige Resonanzkurven aufgenommen werden[34]. Im Resonanzkreis, der mit dem Sender sehr lose gekoppelt ist (vergl. Abb. 12), wird durch Veränderung der Kapazität C_x einmal mit parallel geschaltetem C_x, das andere Mal ohne C_x die Resonanzkurve des Kreises aufgenommen. Aus der Verschiebung der beiden Resonanzkurven mit und ohne Ver-

[31] M. Ježewski, Physikal. Ztschr. **34**, 88 (1933).
[32] H. Hellmann, Ann. d. Phys. (5) **19**, 623 (1934).
[33] M. Wien, Ann. d. Phys. (5) **11**, 429 (1931); s. a. Seite 278.
[34] H. Kühlewein, Ztschr. f. techn. Phys. **10**, 280 (1929).

suchsdielektrikum gegeneinander als Folge der Kapazitätsänderung läßt sich die D.K. des Versuchsdielektrikums berechnen. Ebenso kann das durch etwaige Leitfähigkeit verursachte Dämpfungsdekrement jeweils bestimmt und aus der Differenz die Leitfähigkeit selbst ermittelt werden. Sicher genauer als diese Berechnung wird die Bestimmung, wenn man die gleiche Resonanzkurve wie bei eingeschaltetem Versuchskondensator durch eine Parallelschaltung eines bekannten Widerstandes und einer bekannten Kapazität nachbildet.

Um die Empfindlichkeit des Resonanzverfahrens zu erhöhen, ist ein Verfahren ausgearbeitet worden, bei dem ein besonderer „Arbeitspunkt" auf der Resonanzkurve gewählt wird (Abb. 15). Ent-

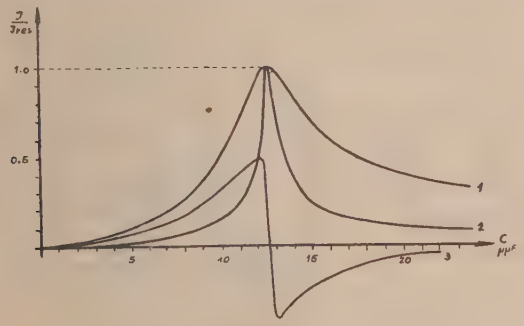


Abb. 15.

gegen der üblichen Einstellung auf maximalen Stromeffekt, die bei größerer Dämpfung infolge Verflachung der Resonanzkurve ungenau wird, verlegt man den Arbeitspunkt auf den steilsten Teil der Resonanzkurve und kann so die Empfindlichkeit des Verfahrens bedeutend steigern. Es wird hiezu der Resonanzkreis ganz wenig gegen den Senderkreis verstimmt. Aus der Resonanzkurve wird der Arbeitspunkt gewählt und im Indikator die entsprechende Stromstärke eingestellt. Für kleine Kapazitätsänderungen kann die Resonanzkurve in der Umgebung des Arbeitspunktes als linear angesehen werden, so daß die Ausschlagsunterschiede im Indikatorinstrument unmittelbar proportional der Änderung der Dielektrizitätskonstante sind. Eine Empfindlichkeit von $1{,}5 \times 10^{-8}$ D.K.-Änderung pro Grad Galvanometerausschlag konnte auf diese Weise

erzielt werden[35a]. Allerdings müssen besondere Vorsorgen getroffen werden, daß störende Einflüsse, besonders Schwankungen der Senderenergie sicher ausgeschaltet werden. In der Abb. 15 ist die Resonanzkurve des Schwingkreises dargestellt. In Abhängigkeit von der eingestellten Kapazität ist das Verhältnis $\frac{I}{I_{res}}$ aufgezeichnet, u. zw. für eine Resonanzkapazität von 12,7 $\mu\mu$F, eine Selbstinduktion von 2 mHy und eine Resonanzfrequenz von 10^6 Hz. Während die Kurve 2 für einen Wirkwiderstand von 0,5 Ohm berechnet ist, gilt die Kurve 1 für einen Widerstand von 2 Ohm. Man ersieht daraus, wie die Resonanzschärfe mit wachsenden Verlusten abnimmt und damit die Einstellgenauigkeit auf maximalen Stromeffekt ungenauer wird. In Kurve 3 wurde der Differentialquotient oder die Steigung der Kurve 1 dargestellt und man kann daraus erkennen, wie durch Arbeiten im Maximum der Steilheits-

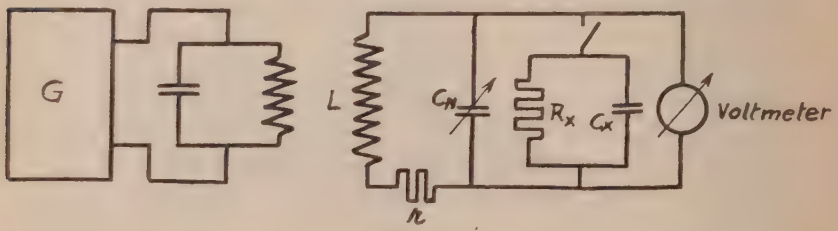


Abb. 16.

kurve die Empfindlichkeit des Resonanzverfahrens gesteigert werden kann.

Wie aus Vorstehendem ersichtlich, geht ein wesentlicher Teil der Bemühungen der vorstehend erwähnten Verfahren dahin, durch besondere Maßnahmen die durch die Leitfähigkeit bedingte Fälschung des Kapazitätswertes zu vermindern oder zu beseitigen. Während das bei den beschriebenen Methoden nur mehr oder weniger Sache experimenteller Ein- und Vorsicht bleibt, wurde auch eine Methode entwickelt, die zwar auch auf einer Resonanzeinstellung beruht, aber deren Ergebnis auf Grund theoretischer Erwägungen von der Leitfähigkeit unbeeinflußt bleibt[35]. Sie scheint dadurch geradezu prädestiniert zur Messung der D.K. besser leitender Flüssigkeiten (Abb. 16).

[35a] H. Voss, Ztschr. f. Physik, **85**, 172 (1933).

[35] H. Kniepkamp, Ztschr. f. Physik, **51**, 95 (1928).

Die Berechnung ergibt, daß in einem Schwingungskreis, bestehend aus C, L und r und einem zu C parallel liegenden höheren Ohm'schen Widerstand R_x, der die Leitfähigkeit des Meßkondensators repräsentieren soll, bei Resonanz mit dem lose angekoppelten Sender ein Strommaximum auftritt, das von der Leitfähigkeit des Kondensators stark beeinflußt wird. Andererseits ist bei konstant gehaltener Selbstinduktivität diejenige Kapazität, bei der infolge Resonanz der an ihr liegende Spannungsabfall ein Maximum aufweist, von der Kondensatorleitfähigkeit unabhängig. Dieses Ergebnis wurde experimentell geprüft bei einer Frequenz von 4000 Hz, die Kapazität betrug 16.000 cm und war mit einem Widerstand bis zu $11 \cdot 10^4$ Ohm überbrückt, die Selbstinduktion war 0.1 Henry und der Serienwiderstand 32 Ohm. Es zeigten sich alle Voraussetzungen der Theorie erfüllt und es ist zu erwarten, daß man Messungen bei höherer Frequenz noch mehr vertrauen darf.

Als Indikator für das Spannungsmaximum eignen sich nur sehr hochohmige Voltmeter, insbesonders Röhrenvoltmeter [36].

5. Dekrementmethoden. Diese schließen sich in meßtechnischer Hinsicht aufs engste an die Resonanzmethoden an (siehe vorhergehenden Abschnitt). Für sehr gut leitende Flüssig-

[36] A. Astin (Phys. Rev. (2) **34**, 300 (1929)) mißt auch nach dieser Methode nach dem Spannungsresonanzverfahren die Dielektrizitätskonstanten leitender Flüssigkeiten. Als Standardsubstanz dient ihm Benzol. Verfasser weist nach, daß insbesonders zu starke Kopplung die Ursache für die Unterschiede in den Meßergebnissen anderer Autoren darstellt.

J. G. Malone, A. L. Ferguson und L. O. Case weisen nach (J. chem. Physics, **1**, 836 (1933)), daß auch bei einer verbesserten Spannungsresonanzmethode (voltage tuning resonance method) entgegen der theoretischen Annahme nicht zuverlässig zwischen der Wirkung veränderlicher Leitfähigkeit und veränderlicher D.K. unterschieden werden kann. Insbesondere zeigen sich Störungen, die sich je nach dem verwendeten Maximalspannungsindikator in verschiedenen Ergebnissen äußern.

In diesem Zusammenhang ist eine Beobachtung interessant, die bei der Messung der D.K. ionisierter Gase gemacht wurde (S. S. Banerjee, Phil. Mag. J. Sci. (7) **17**, 834). Die Annahme, daß die Spannungsresonanzfrequenz unabhängig von der Leitfähigkeit des Dielektrikums ist, erscheint nicht berechtigt, wenn das Medium zwischen den Kondensatorplatten nicht gleichförmig leitend ist, was sich durch Berechnung sowie Experiment bestätigt. Anomale Ergebnisse früherer Arbeiten über die D.K. ionisierter Gase lassen sich hiedurch erklären.

keiten, etwa in der Art mehrprozentiger Kaliumchloridlösungen, werden die allgemein als Resonanzverfahren bezeichneten Methoden zur D.K.-Messung recht ungenau, da infolge der großen Dämpfung des Schwingungskreises die Resonanzkurve stark abgeflacht ist und so die Lage des Maximums schwer und ungenau ermittelt wird. Für solche Fälle eignet sich eine modifizierte Resonanzmethode, nach welcher das Dämpfungsdekrement eines Resonanzkreises bestimmt wird [87]. Das Dämpfungsdekrement, das sich aus den Resonanzausschlägen eines auf Stromeffekt ansprechenden Meßinstrumentes bestimmen läßt, hängt nämlich auch in bekannter Weise von der Kapazität und damit von der D.K. ab. Will man nun die Dielektrizitätskonstanten zweier Elektrolyte gleicher Leit-

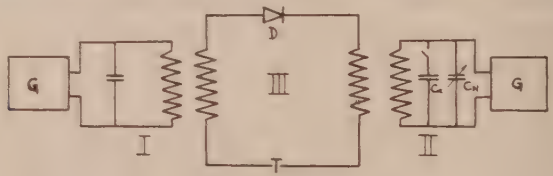


Abb. 17.

fähigkeit vergleichen, so ergibt sich aus dem Verhältnisse der Dämpfungsdekremente unmittelbar das Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten. Man mißt meist mit kurzen Wellen und erreicht bei optimalen Bedingungen eine relative Genauigkeit bis zu 0,5% und bis zu einer Leitfähigkeit von $1{,}5 \times 10^{-2}$ reziproke Ohm pro Zentimeter eine Absolutgenauigkeit bis 5%. (Vergleiche auch die zweite DRUDE'sche Methode, Seite 301.)

6. Überlagerungs- oder Schwebungsmethoden. Diese gehören zu den empfindlichsten und genauesten Verfahren der Kapazitätsmessung. Sie beruhen auf der Erzeugung von Schwebungen durch Überlagerung der Frequenzen zweier hochfrequent schwingender Kreise und ihrer Beobachtung (Abb. 17). Kreis I ist der Schwingkreis eines Hochfrequenzgenerators, dessen Frequenz während der Messung ungeändert bleibt. Kreis II ist der Schwingkreis des zweiten Generators, dessen Frequenz durch eine

[87] H. HELLMANN u. H. ZAHN, Ann. d. Phys. (4) **80**, 182 (1926); (4) **80**, 191 (1926); (4) **81**, 711 (1926); Physikal. Ztschr. **26**, 680 (1925); 27, 636 (1926).

stetig veränderliche Kapazität C_N verändert werden kann. Im Kreis III werden die beiden hochfrequenten Schwingungen nahezu gleicher Frequenz überlagert und die entstehende niederfrequente Schwebungsfrequenz mittels eines Detektors D gleichgerichtet und so im Telephon hörbar gemacht. Bei Resonanz der beiden Kreise verschwindet der Ton im Telephon, da ja das menschliche Ohr für hochfrequente Schwingungen unempfindlich ist. Bei allmählicher Verstimmung der beiden Kreise durchläuft der Ton das ganze Tonspektrum von der unteren bis zur oberen Hörgrenze. Die Kapazitätsmessung beruht nun entweder darauf, mit dem Meßkreis veränderlicher Frequenz denselben Ton, das heißt eine bestimmte Frequenz, einmal mit der unbestimmten Kapazität und das andere Mal mit der bekannten Kapazität des Normalkondensators zu erzielen, oder aber in beiden Fällen die Resonanzlage zu erreichen, das heißt auf Schweigen des Telephons einzustellen.

Diese beiden Abstimmungsarten können zu sehr genauen Ergebnissen führen. Stellt man auf eine bestimmte Tonfrequenz ein, so wird es günstig sein, den Ton zu verstärken und durch Röhrengleichrichtung (Anoden- oder Audiongleichrichtung) hörbar zu machen. Der Vergleich mit einem Stimmgabelton ist ausreichend genau, besonders wenn es gelingt, zwischen beiden Tönen sehr langsame Schwebungen zu erzeugen. Hiezu ist es günstig, wenn die Töne möglichst gleich laut und gleicher Klangfarbe sind. Will man auf Resonanz, also auf Tonminimum, abstimmen, so gelingt es am schärfsten, wenn man möglichst fein auf die beiderseitigen Grenzen der Tonlosigkeit einstellt und den Mittelwert beider als Resonanzkapazität gelten läßt. Auch die Schwebungsmethoden sind nur dort einwandfrei anwendbar, wo die Substanz, die den Versuchskondensator füllt, keine oder eine sehr geringe Dämpfung des Schwingungskreises durch Leitfähigkeit oder dielektrische Verluste bewirkt. Andernfalls kann ja die Frequenz des gedämpften Schwingungskreises wesentlich von derjenigen abweichen, die sich bei gleicher Selbstinduktivität zum Beispiel mit einem ableitungsfreien Normal-Luftkondensator ergibt.

Die Entwicklung der Schwebungsmethoden vollzog sich relativ spät, denn erst in neuer Zeit waren die von ihr benötigten Voraussetzungen vorgeschrittener Hochfrequenz- und Niederfrequenztechnik erfüllt.

Von den Hochfrequenzoszillatoren verlangt man in erster Linie peinlichste Frequenzkonstanz, die insbesondere erschütterungsfreien Aufbau, Vermeidung von Temperaturschwankungen und Fernhaltung der Einflüsse der Körperkapazität erfordert. Eine metallische Abschirmung schützt auch vor Wirkungen äußerer Felder.

Die große Genauigkeit und Empfindlichkeit dieser Methode, die bei sorgfältiger Anordnung leicht erreicht werden kann, macht die Schwebungsmethode zu Messungen an Gasen und Dämpfen sehr geeignet [38].

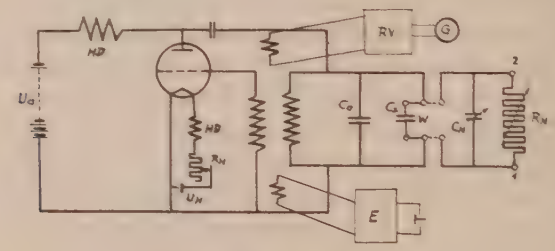


Abb. 18.

[38] Im Zusammenhang damit sei auf zwei sehr interessante Publikationen hingewiesen:

G. Tammann u. W. Böhme [Ztschr. anorg. Chem. **197**, 1 (1931)] erreichen bei ihren Messungen eine so große Empfindlichkeit, daß noch eine Kapazitätsänderung von 0,02 cm eine deutliche Tonänderung bewirkt. Als absolute Genauigkeit sind 2%, als relative 0,1% erreicht. Zu solchen Messungen sind freilich verläßliche Normal-Luftkondensatoren erforderlich mit einer Gesamtkapazität von etwa 10 cm, an denen noch eine Änderung von 0,01 cm deutlich abgelesen werden kann.

F. Maske [Physikal. Ztschr. **30**, 197 (1929)] beschreibt einen Röhrengenerator zur Herstellung konstanter Schwingungsfrequenz bei einer Wellenlänge von ca. 100 m. Das Gitter der Röhre wird induktiv rückgekoppelt und die Röhre kapazitiv an den Schwingungskreis angeschlossen. Der prinzipielle Aufbau ist aus Abb. 27 ersichtlich. Diese Apparatur dient F. Krüger und F. Maske [Physikal. Ztschr. **30**, 314 (1929)] zur Messung der D.K. von Metalldämpfen. Wie schon erwähnt wurde, erhöht sich bei steigender Temperatur die Leitfähigkeit des Glases, aus dem der Kondensator besteht. Sowohl dieser Umstand wie auch die Leitfähigkeit des Dampfes selbst finden bei der Messung keine Berücksichtigung. Es wurde wohl auf konstante Temperatur geachtet und somit war die gleiche Leitfähigkeit gegeben. Die hiedurch bedingten Energieverluste wurden einfach durch stärkere Rückkopplung kompensiert.

Ein Verfahren, das sehr einfach ist, aber doch sehr präzise die Einflüsse der Leitfähigkeit auszuschalten gestattet, ist im folgenden beschrieben (Abb. 18) [39].

Der Versuchskondensator C_x wird zu einem fixen Kondensator C_0 parallel geschaltet. Durch die Quecksilberwippe W kann abwechselnd C_x oder der Meßkondensator C_N parallel zu C_0 gelegt werden. Zur Kompensation der Leitfähigkeit ist dem Vergleichskondensator C_N ein variabler, möglichst kapazitätsfreier Widerstand R_N parallel gelegt. Da es absolut kapazitätsfreie Widerstände der notwendigen Größenordnung nicht gibt, begnügt man sich durchaus mit einem Widerstand, dessen Kapazität unabhängig von dem eingeschalteten Widerstandswert ist. Dieser Widerstand wird so eingestellt, daß die Dämpfung des Schwingkreises mit C_N gleich der Dämpfung des Schwingkreises mit C_x ist. Die Größe der Dämpfung wird aus dem Ausschlag des Röhrenvoltme-

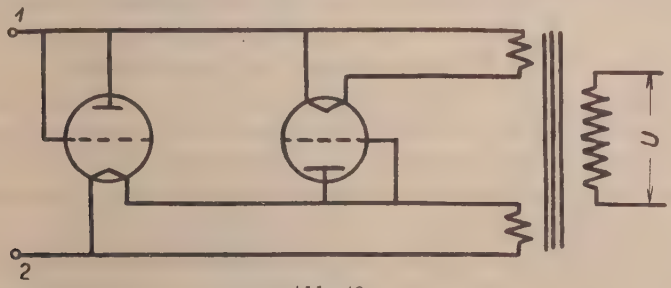


Abb. 19.

ters RV beurteilt, das als Feldstärkemesser sehr lose an den Schwingungskreis angekoppelt ist. Als ein in weiten Grenzen stetig variabler Widerstand mit stets gleicher Kapazität können am besten zwei antiparallel geschaltete Röhren verwendet werden (Abb. 19), von denen jeweils das Gitter auf gleichem Potential mit der Anode steht. Der Widerstand des Aggregates wird leicht durch Regelung des Heizstromes reguliert. Es gelingt so, den Widerstand von unendlich bis auf 1000 Ohm herabzusetzen, ohne daß die Schwingungen abreißen. Die Heizung der Röhren geschieht mit Wechselstrom durch einen gemeinsamen Heiztransformator

[39] W. Graffunder u. R. Weber, Ztschr. f. Phys. **65**, 723 (1930); Ann. d. Phys. (5) **9**, 887 (1931).

mit geringer Kapazität zwischen Primär- und Sekundärspule. Die Kapazität ändert sich nicht, wenn die Regulierung der Heizung primärseitig erfolgt. Als Röhrentypen kommen solche in Frage, die möglichst gleiche Kennlinie und keinen ausgesprochenen Sättigungscharakter haben[40].

Die Schwingungen des Röhrensenders mit einer Wellenlänge von 300 bis 1000 m werden einer fixen Hochfrequenz überlagert. Diese kann entweder besonders erzeugt werden oder aber lassen sich hiezu die Rundfunkwellen ebenfalls mit bestem Erfolg verwenden[41]. Die hochfrequenten Schwingungen werden in einer Audionstufe gleichgerichtet und hierauf niederfrequent verstärkt. Ein moderner Netzanschlußempfänger, bestehend aus fixer Hochfrequenz, Audion, Verstärker und Lautsprecher, kann mit gutem Erfolg an Stelle eines eben beschriebenen Überlagerungsgerätes verwendet werden.

Wenn für jede Wippenstellung die gleiche Schwebungsfrequenz erzielt wird, was mit Hilfe eines Stimmgabeltons bewerkstelligt wird, so ist $C_0 + C_x = C_0 + C_N$. Die Beobachtung gleicher Ausschläge für beide Wippenstellungen im Röhrenvoltmeter nach der Einregulierung des Widerstandes R_N gibt die Gewißheit gleicher Dämpfung. Die Kapazität des Widerstandes bedingt eine einmalige gleichbleibende Korrektur an C_N.

Da durch die Verluste im Dielektrikum des Versuchskondensators die Frequenz geändert wird, muß ihre Größe durch ein Vergleichsinstrument bestimmt werden, um ihre Wirkung durch einen bekannten Parallelwiderstand zum Kondensator zu kompensieren. Dadurch, daß sie außer der Frequenz auch die Schwingungsamplitude ändern, kann ihre Wirkung von der Kapazitätswirkung getrennt werden; daher ist bei D.K.-Messungen an Substanzen endlicher Leitfähigkeit die Messung der Amplitude erforderlich, was ausgezeichnet mit einem induktiv angekoppelten Röhrenvoltmeter geschehen kann.

Zur Vereinfachung der apparativen Mittel kann ein Meß-Sender verwendet werden, der selbst die Amplituden seines Schwingkreises mißt[42]. Dies ist möglich, entweder durch passende Wahl der

[40] Als geeignete Röhrentypen haben sich erwiesen: Philips: E 409, Trietron: E 430 N, Valvo: L 4100, Telefunken: REN 1104.

[41] F. Hummel, Ztschr. wiss. Photogr. **32**, 256 (1934).

[42] A. Büchner, Ztschr. f. techn. Phys. **16**, 10 (1935).

Gittervorspannung oder durch Schaltung der Röhre als Audion, so daß die Schwingröhre als Gleichrichter arbeitet. Dann ist die Größe des Anodengleichstromes gleich einer Funktion der Schwingungsamplitude des Senders. Durch Kompensation des Anodenruhestroms läßt sich die Empfindlichkeit der Anordnung noch weiterhin steigern. Die Messung der Verluste vollzieht sich so, daß zum geeichten Drehkondensator des Meßkreises ein geeichter variabler Widerstand parallel geschaltet wird, bis die Amplitude

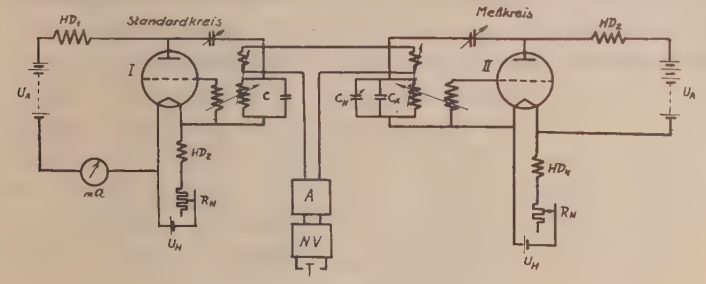


Abb. 20.

die gleiche ist[39]. Wenn auch die gleiche Frequenz durch den geeichten Drehkondensator erreicht ist, wie sie durch die unbekannte Kapazität hervorgerufen wurde, ist der Meßvorgang beendigt (Abb. 20).

Eine andere Anordnung, bei der allerdings die Leitfähigkeit nicht kompensiert wird, ist folgende (Abb. 21)[43]: I und II sind voneinander unabhängige Schwingungskreise, HD 1 und HD 2 sind Hoch-

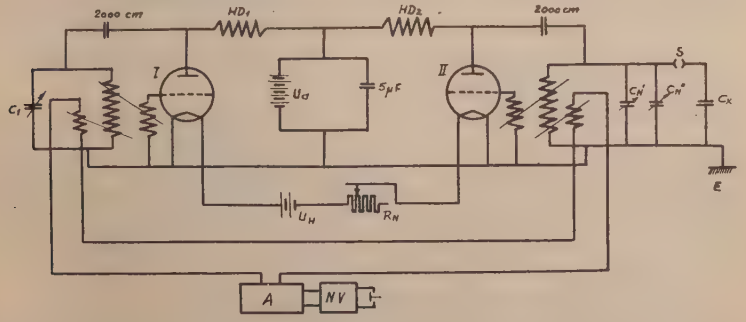


Abb. 21.

[43] M. Wolfke u. J. Mazur, Ztschr. f. Phys. **74**, 110 (1932).

frequenzdrosseln und verhindern eine direkte Kopplung mit C_1, ein Seibt'scher Drehkondensator von 2500 cm, mit dem die fixe Frequenz eingestellt wird. C_N' und C_N'' sind Normalkondensatoren. Man stimmt einmal mit C_x ab (Stöpsel S gesteckt), das andere Mal ohne C_x (Stöpsel S gezogen) und erhält aus der Differenz der Einstellungen von C_N' und C_N'' die Kapazität C_x.

Nachfolgende zwei Verfahren geben die Möglichkeit abzustimmen, wenn man jeweils auf Resonanz, also auf Tonlosigkeit einstellen will. Der Schwingkreis, in welchem die Kapazität C_x (Meßkondensator) und die variablen Kondensatoren C_1 und C_2 liegen, gestattet zwei Arten der Messung (Abb. 22).

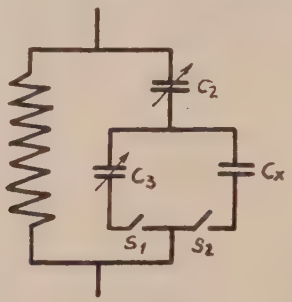


Abb. 22.

Beim Substitutionsverfahren wird C_x mit S_2 eingeschaltet und mit C_2 eine Grenze der Tonlosigkeit eingestellt, dann wird C_x ausgeschaltet und C_3 mit S_1 eingeschaltet und C_2 nacheinander auf beide Grenzen der Tonlosigkeit eingestellt. Hierauf wird der Vorgang wiederholt, wobei C_2 auf die andere Grenze der Tonlosigkeit eingestellt bleibt. Aus den vier Ablesungen an C_3 wird der Mittelwert gebildet.

Nach dem Kompensationsverfahren wird S_1 dauernd geschlossen gehalten und S_2 abwechselnd ein- und ausgeschaltet, wobei C_1 auf einen passenden Wert eingestellt bleibt. Es werden die Resonanzstellen auf C_2 gesucht bei ein- und ausgeschaltetem C_x, der Wert von C_x ergibt sich aus der Differenz dieser Einstellung.

Auch nach dem Schwebungsverfahren wurde eine technische Apparatur entwickelt: das „Dielkometer“ [44]. Die Anordnung besteht

[44] Hersteller Haardt & Co., A.-G., Düsseldorf.

im wesentlichen aus zwei hochfrequent schwingenden Kreisen und einem Kreis, in dem die beiden hochfrequenten Schwingungen überlagert und gleichgerichtet werden. Die Schwingungszahl des einen Hochfrequenzkreises von rund 10^6 Hertz (300 m Wellenlänge) wird durch einen Schwingquarz stabilisiert. Die Schwingungszahl des zweiten Hochfrequenzkreises wird durch Einschalten der Meßkapazität verändert. Statt daß man nach dem bekannten Kompensationsverfahren (Ersetzen der unbekannten Kapazität des Versuchskondensators durch eine Normalkapazität) die Resonanz der beiden Hochfrequenzkreise auf gleiche Frequenz einstellt, wird hier auf Resonanz der stabilisierten Frequenz mit ihrer Oberwelle (150 m) abgestimmt. Dies birgt große Vorteile in sich; die als „Mitnahme" bekannte gegenseitige Beeinflussung wird hiedurch verhindert und die noch höhere Frequenz als 10^6 Hertz bietet noch sichere Gewähr gegen Fehlereinflüsse durch elektrolytische Leitfähigkeit, während die Gefahr, in das Gebiet anomaler Dispersion elektrischer Wellen zu gelangen, noch nicht besteht.

II. Ponderomotorische Methoden.

Die ponderomotorischen Methoden sind theoretisch sehr einfach, stellen aber große experimentelle Anforderungen, wenn man mit ihnen die gleiche Reproduzierbarkeit und Genauigkeit wie mit anderen Methoden erzielen will. Sie werden in verschiedener Ausführungsform schon sehr lange verwendet, doch wurde nur eine von ihnen neueren Anforderungen angepaßt [45]. Das Anwendungsgebiet aller ponderomotorischen Methoden ist auf Flüssigkeiten beschränkt.

Aus der Definition der D.K. als kraftvermindernder Faktor im Coulombschen Gesetz $P = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{Q \cdot Q}{r^2}$, ließe sich eine Bestimmungsmethode für die D.K. ableiten, doch würden sich die Probekörper infolge geringster Leitfähigkeit des sie umgebenden Dielektrikums gegenseitig entladen. Daher erzeugt man die Ladungen auf einem Probekörper, und zwar durch Influenz (Abb. 23). K ist ein aus einer beliebigen Substanz hergestellter Probekörper, der

[45] Zur Fürth'schen Ellipsoidmethode siehe: R. Fürth, Ztschr. f. Phys. **22**, 98 (1924); **44**, 256 (1927); Phys. Ztschr. **25**, 676 (1924).

nicht kugelförmig sein darf und um eine zur Verbindungslinie der Platten P_1 und P_2 senkrechte Achse drehbar ist. P_1 und P_2 sind die Platten eines Kondensators. Liegt an diesem die Potentialdifferenz V, so sind die zwischen den Platten verlaufenden Kraftlinien parallel; wird hingegen zwischen die Kondensatorplatten der Körper K gebracht, so werden die Kraftlinien abgelenkt und am Körper K werden Influenzladungen erzeugt. Die abgelenkten Kraftlinien zeigen die Richtung, in die der Körper gedreht wird, und zwar so, daß sich seine elektrische Achse ähnlich wie die eines Dipols in die Richtung der Kraftlinien stellen will. Das erzeugte Drehmoment hängt nun bei unveränderter Anordnung von der D.K. der Füllsubstanz des Drehkörpers in bekannter Weise ab. Ist der Körper K als Rotationsellipsoid ausgebildet und schließt seine horizontale Rotationsachse mit der Feldrichtung einen Winkel von 45° ein, so ist die Ablenkung $\alpha = K \cdot \varepsilon \cdot V^2 \cdot \sin 2\vartheta$, worin

Abb. 23.

$\vartheta = 45°$ ist. Der Proportionalitätsfaktor hängt von der Gestalt und Leitfähigkeit des Ellipsoides, von der Leitfähigkeit der Füllsubstanz und von den Eigenschaften des Fadens ab. R. Fürth hat abgeleitet, daß nur für den Ellipsoidkörper der Ablenkungswinkel von seiner D.K. unabhängig ist. Die Leitfähigkeit kann hier nur insoferne das Meßergebnis beeinflussen, als sie durch Erwärmung der Füllsubstanz in ihr Strömungen hervorruft, somit eine von der elektrischen Wirkung unabhängige Bewegung des Ellipsoides und insbesondere seiner Nullage hervorrufen kann. Eine Leitfähigkeit bis zu etwa $4 \cdot 10^{-8}$ reziproke Ohm pro Zentimeter kann noch toleriert werden.

Außer dieser Fehlermöglichkeit wurde bei der Berechnung des Ablenkungswinkels nicht berücksichtigt, daß bei Anwendung von Gleichspannung sowohl an den Kondensatorplatten als am Ellipsoid Polarisationspotentiale auftreten können. Da der Ablenkungs-

effekt aber proportional dem Q u a d r a t der anliegenden Potentialdifferenz ist, kann unbedenklich statt der Gleichspannung Wechselspannung verwendet werden. Schon bei 50 Hz verursacht die Polarisation keine merklichen Fehler mehr, wenn die Platten und das Ellipsoid aus gut platiniertem Platin hergestellt sind [46].

Zur Erreichung großer Empfindlichkeit ist es günstig, ein abgeplattetes Rotationsellipsoid von einem Achsenverhältnis etwa 1 : 40, dabei von möglichst kleinen Dimensionen zu verwenden, so daß der zur Aufhängung dienende Quarzfaden möglichst dünn sein kann.

Statt der statischen Ablenkung des Ellipsoides, die eigentlich viel größeren Fehlereinflüssen ausgesetzt ist, kann auch der ballistische Ausschlag beobachtet werden [47]. Dies ist unbedenklich, da ja nicht nur die Endausschläge bei länger dauerndem Stromschluß, sondern auch die ersten Ausschläge bei kurzdauerndem Stromschluß unter sonst gleichen Umständen der D.K. der Füllsubstanz proportional sind. Die Stromstöße müssen selbstverständlich stets gleich kurz sein [48], Temperatureinflüsse sind möglichst zu vermeiden. Mittels eines Wasserbades muß die Temperatur während einer Messung auf einige Zehntel Grade konstant gehalten werden.

Durch die Beobachtung ballistischer Ausschläge wird der Prüfsubstanz sehr wenig Energie zugeführt; deshalb werden die Fehler, die durch Wandern des Nullpunktes entstehen, bedeutend herabgesetzt, da der Nullpunkt nur bis zur Erreichung des maximalen Ausschlages, das sind wenige Sekunden, ruhig bleiben muß. Auf diese Art spielen später auftretende Konvektionsströmungen keine Rolle [50].

[46] R. Fürth, Ztschr. f. Phys. **25**, 676 (1924).
R. Pechhold, Ann. d. Phys. (4) **83**, 427 (1927).
O. Wilička u. A. Slama, Ann. d. Phys. (5) 8, 663 (1931), führen Messungen bei 277 Hz und 2212 Hz aus, wobei die Spannungen zwischen 0 und 30 Volt variiert werden können. Abweichungen gegenüber der Messung bei 50 Hz werden n i c h t gefunden.

[47] O. Wilička u. A. Slama, siehe Anm. 46.
W. Orthmann, Ann. d. Phys. (5) **9**, 537 (1931).

[48] Eine Kontaktvorrichtung, bestehend aus einem Federwerk mit Zentrifugalregulator ermöglicht leicht Stromschlüsse von exakt gleicher Dauer (0,6 Sekunden).

[50] Eine neuere Anordnung stammt von W. Orthmann, siehe Anmerkung 47

III Drude'sche Methoden.

Gelingt es, wie bereits einleitend ausgeführt, den Brechungsindex eines Mediums für elektrische Wellen zu bestimmen, so ist damit auch seine D.K. ermittelt. Darauf beruhen zwei von P. DRUDE entwickelte Methoden, die sich vor allem dadurch auszeichnen, daß sie auch für Substanzen großer Leitfähigkeit gut verwendbar sind [51].

Erste DRUDE'sche Methode.

Sie gehört wohl zu den genauesten Methoden zur Bestimmung der D.K. und, das sei besonders hervorgehoben, sie gestattet auch Absolutmessungen, besonders da die theoretische Behandlung des Lechersystems gut durchgeführt werden kann [52]. Der Meßvorgang selbst besteht aus zwei Längenmessungen, die beliebig genau durchgeführt werden können. Nachteile der Methode können darin gefunden werden, daß sie nur für Flüssigkeiten und Gase anwendbar ist und auf jeden Fall eine relativ große Substanzmenge erfordert. Die Erzeugung der für die Messung notwendigen Kurzwellen in der Länge von 30—200 cm kann auf sehr verschiedenen Wegen durchgeführt werden. Die Originalanordnung von DRUDE bedient sich eines Wellenerregers nach BLONDLOT [53]. Man wird

---

Der Einfluß der Temperatur der Stromwärme und der Viskosität wird festgelegt. Stets wurden die ballistischen Ausschläge von zwei parallel geschalteten Instrumenten gleichzeitig abgelesen, von denen das eine die konzentriertere Lösung, das andere eine verdünntere Vergleichslösung derselben Substanz enthielt. Auf diese Weise konnte die Abhängigkeit der D.K. von der Konzentration bei Silbernitrat- und bei Silbersulfatlösungen untersucht werden. Eine bisher unbekannte Abhängigkeit der D.K. von der Frequenz im Bereiche von 1000—10.000 Hz, die hier gefunden wurde, erregt jedoch die Zweifel anderer Autoren [z. B.: H. HELLMANN, Ann. d. Phys. (5) **19**, 623 (1934)]. Bei 25 Volt Spannung und 0,2 Sekunden Schließzeit wird bis zu 0,01 reziproke Ohm pro Zentimeter Leitfähigkeit keine Störung gefunden. Die Eichung der Anlage erfolgt dadurch, daß in die beiden parallel betriebenen Instrumente die gleiche Substanz eingefüllt wird.

[51] Wied. Ann. **61**, 466 (1897); Ztschr. phys. Chem. **23**, 267 (1897); Ann. der Phys. (3) **61**, 466 (1897).

[52] H. HELLMANN, Ann. der Phys. (5), **19**, 623 (1934).

[53] Vergleiche hiezu: F. KOHLRAUSCH, Lehrbuch der prakt. Physik, 15. Auflage, Leipzig, 1927, S. 708.

neuerdings selbstverständlich besser einen Kurzwellensender verwenden, für den verschiedenste Ausführungsformen möglich sind [54]. Die erzeugten elektrischen Wellen läßt man längs zweier parallel gespannter Drähte fortlaufen, deren Abstand groß gegen den Drahtradius und deren Länge groß gegen den Abstand ist. Zur Veränderung der Länge besitzen die Drähte oft einen posaunenartigen Auszug (Abb. 24). Dieses LECHER'sche Drahtsystem stellt bei so hohen Frequenzen einen resonanzfähigen Schwingungskreis mit verteilter Kapazität und Selbstinduktivität vor. Es wird entweder kapazitiv oder induktiv mit dem Oszillator gekoppelt, es kann entweder beiderseits offen oder auch auf einer Seite geschlos-

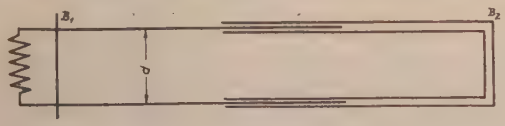


Abb. 24.

sen verwendet werden. Meist wird das beidseitig geschlossene System vorgezogen. Der Bügel B bewirkt einen festen Spannungsknoten und man sucht nun mittels des Auszuges die Eigenwellenlänge des Drahtsystems so zu verändern, daß es mit der Senderfrequenz in Resonanz kommt. In diesem Falle bilden sich längs des Doppeldrahtes stehende elektrische Wellen aus, deren Wellenlänge gegeben ist durch $k\frac{\lambda}{2} = l + d$, worin k eine ganze Zahl, d ein angenommenes Korrektionsglied ist. Bei B_1 und B_2 liegen sicher Spannungsknoten. Findet man nun zwischen ihnen einen Spannungsbauch, dann ist der Nachweis für die Ausbildung stehender Wellen erbracht und die Wellenlänge gegeben durch: $\frac{\lambda}{2} = l + d$, worin nur die Unsicherheit des Korrektionsgliedes d enthalten ist.

Das Verfahren wird genauer, wenn mehrere Spannungsbäuche zwischen den beiden äußersten Knoten aufgesucht werden können, was durch Längenänderung des Systems erreicht werden kann. So

[54] H. G. MÖLLER, E.N.T. **7**, 293 (1930).
W. KRÖBEL, Ztschr. f. Physik, **65**, 726 (1930).
P. HOLLMANN, Ann. der Phys. (4) **86**, 129 (1928); Radio-Umschau 1927, **12**, S. 177.
usw.

ergibt sich die Wellenlänge aus dem Abstand zweier Bäuche, beziehungsweise mehrerer Bäuche und man macht sich von der Korrektur unabhängig. Als Indikator für Spannungsbäuche eignen sich Glühlämpchen, GEISSLER'sche Röhren, Thermoelemente oder Kristalldetektoren mit empfindlichem Galvanometer, die dort zu maximalem Leuchten angeregt werden, bezw. maximale Ausschläge ergeben. Nachdem die Wellenlänge einer Schwingung des Oszillators festgestellt ist, somit die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektrischen Welle in Luft festliegt, wird das Drahtsystem in jenes Maximum gebracht, dessen D.K. bestimmt werden soll und neuerlich wie oben die Wellenlänge gemessen. Es ergibt sich:

$$\varepsilon \text{ (bez. auf Luft)} = \left(\frac{\lambda \text{ Luft}}{\lambda \text{ Substanz}}\right)^2.$$

Das ganze Verfahren beruht demnach auf zwei Längenmessungen. Sind die Querdimensionen des Trogs, in dem sich die zu untersuchende Flüssigkeit befindet, zu klein, müssen empirische Korrektionen eingeführt werden, die umso größer sind, je kleiner der Trog und je größer die D.K. ist.

Als wichtigste Fehlerquellen sind bei dieser Methode zu beachten: direkte Strahlung des Oszillators auf den Detektor, zu enge Koppelung zwischen Lechersystem und Sender, bzw. Lechersystem und Detektor, Inkonstanz des Senders und eine eventuelle chemische Einwirkung der Versuchsflüssigkeit auf die Drähte[55, 56].

[55] A. DEUBNER, Ann. der Phys. (4) 84, 429 (1927).

[56] F. PLOTIE [Ann. der Phys. (5) 18, 288 (1933)] beschreibt ein Verfahren, mit dem er die Dielektrizitätskonstanten bis auf einige Promille richtig bestimmt. Es wird eine Frequenz von $0{,}5 \cdot 10^9$ Hz ($\lambda = 60$ cm) verwendet und mit Leitfähigkeiten bis zu $8 \cdot 10^{-4}$ reziproke Ohm pro Zentimeter gearbeitet. Das verwendete Lechersystem ist bis auf die Abmessungen nach WEICHMANN [Ann. der Phys. (4) 66, 501 (1921)], FRANKENBERGER [ebenda (4) 82, 394 (1927)] und DEUBNER [Ann. der Phys. (4) 84, 429 (1927)] gebaut. Als Indikator wird ein aperiodischer Kristalldetektorkreis mit einem Drehspulinstrument verwendet. Das Galvanometer zeigt eine Empfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-9}$ A pro Grad, hat einen Widerstand von 230 Ohm und die Schwingungsdauer beträgt 3 Sekunden. Die Indikatorzuleitungen sind gut verdrillt und gegen äußere Streufelder metallisch abgeschirmt. Die Messung der Länge der Halbwellen in Luft und in der zu untersuchenden Flüssigkeit wird hier nicht durch unmittelbare Messung der Knotendistanz vorgenommen, sondern durch Aufnahme einer vollständigen Resonanzkurve in ihrer Umgebung, da sich die Resonanzstelle auf diese Weise genauer bestimmen läßt. Eine zu enge Koppelung zwischen Lechersystem und

Zweite Drude'sche Methode.

Diese ist eine Kombination mit einer Kondensatormethode und eignet sich besonders zur raschen und angenäherten Bestimmung der D.K., während sie für Untersuchungen, die große Genauigkeit erfordern, sich als ungeeignet erweist [57]. Dagegen ist es als beson-

Abb. 25.

derer Vorteil zu werten, daß nach dieser Methode noch kleinste Flüssigkeitsmengen untersucht werden können. Ein ganz kleiner Meßkondensator (Abb. 25, natürl. Größe) nimmt die Flüssigkeit in der Menge von einigen Zehntel Kubikzentimeter auf. Dieser kleine Kondensator dient als Abschluß eines Lechersystems an

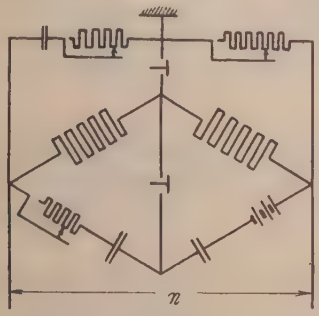


Abb. 26.

Stelle des Bügels B_2 in Abb. 24. Durch diese Zusatzkapazität wird bewirkt, daß das System bei einer anderen Länge mit der Oszillatorfrequenz in Resonanz steht, als wenn dieser Kondensator

Indikator ergibt sehr unsymmetrische Resonanzkurven, aus denen die Resonanzstellen unexakt zu ersehen sind, weshalb die Kopplung so einzurichten ist, daß symmetrische Resonanzkurven entstehen.

[57] J. G. Malone, L. O. Case und A. L. Ferguson, Journ. chem. Physics 1, 842 (1933).

durch eine Überbrückung geschlossen ist. Die Resonanz wird wie bei der ersten DRUDE'schen Methode wieder mit einem Indikator festgestellt. Das System wird geeicht, indem der Kondensator mit Flüssigkeiten bekannter D.K. gefüllt und die Resonanzlänge an einer Skala markiert wird. Da Eichflüssigkeiten für eine D.K. von 2 bis 80 und noch höher zur Verfügung stehen, kann eine geschlossene Eichkurve festgelegt werden, aus der dann nach Ablesung der Resonanzlänge bei Füllung des Kondensators mit einer Versuchssubstanz, deren D.K. entnommen werden kann [58].

Vergleicht man in der zweiten DRUDE'schen Anordnung die Resonanzamplituden der stehenden Wellen, wenn der das LECHERsystem überbrückende Kondensator das eine Mal mit destilliertem

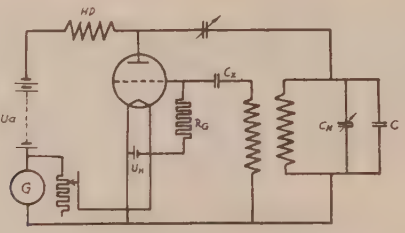


Abb. 27.

Wasser, das andere Mal mit einer leitfähigen Substanz gefüllt ist, so ergibt sich, daß die Ausschlagsgröße mit zunehmender Leitfähigkeit zuerst abnimmt und nach Erreichung eines Minimums wieder ansteigt [59].

Die Dekrementmethode kann natürlich als Ausführungsform für jedes Resonanzverfahren verwendet werden, somit auch auf die II. DRUDE sche Methode. Andererseits haben die für die DRUDEschen Methoden gemachten Feststellungen Geltung für jede Dekrementmethode.

Ihre Empfindlichkeit ist auf die Umgebung des Ausschlagsminimums beschränkt. Ist nun $\varkappa_0$ jene Leitfähigkeit, bei der das Minimum auftritt, so gilt angenähert:

[58] Zum Beispiel: R. BOCK, Ztschr. f. Physik, **31**, 134 (1925). Bezüglich der Erzeugung kurzer Wellen siehe: BARKHAUSEN und KURZ, Phys. Ztschr. **21**, 1 (1920).

[59] H. RIECKHOFF, Ann. d. Phys. (5) **2**, 577 (1929).

$$60\,\varkappa_0 = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{\lambda}\right)^2 + \frac{1}{\alpha^2}}$$

Der Ausdruck $\frac{1}{\alpha^2}$ enthält die Kapazität, meist gilt aber $\frac{1}{\alpha^2} \ll \left(\frac{\varepsilon}{\lambda}\right)^2$ daß man setzen darf:

$$\varepsilon = 60\,\varkappa_0 \,.\, \lambda,$$

worauf eine Absolutbestimmung der D.K. gegründet werden kann. Es ist durch eine Korrektur dem Umstand Rechnung zu tragen, daß die Leitfähigkeit für Hochfrequenz größer ist als für Gleichstrom.

Nachteilig ist die Anwendung der Dekrementmethode für schlechtleitende Flüssigkeiten [60]. Die Verhältnisse liegen hier gerade umgekehrt wie bei einer Resonanzmethode, die mit Abstimmung auf Ausschlagsmaximum arbeitet. Während hier im Interesse einer scharfen Abstimmung das System möglichst entdämpft werden soll, kann ein Dekrement umso besser gemessen werden, je flacher die Resonanzkurve ist.

(Es folgt ein II. Teil.)

[60] H. Hellmann u. H. Zahn, Ann. d. Phys. (4) 80, 191 (1926).

Neuerungen auf dem Gebiete des mikrochemischen Apparatewesens.[1]

In diesem Abschnitt erscheinen in zwangloser Folge Mitteilungen über Neuerungen und Verbesserungen auf dem Gebiete des mikrochemischen Apparatewesens aus wissenschaftlichen und Industrielaboratorien.

XVII.

Eine neue Form der Mikro-Kjeldahlkölbchen.

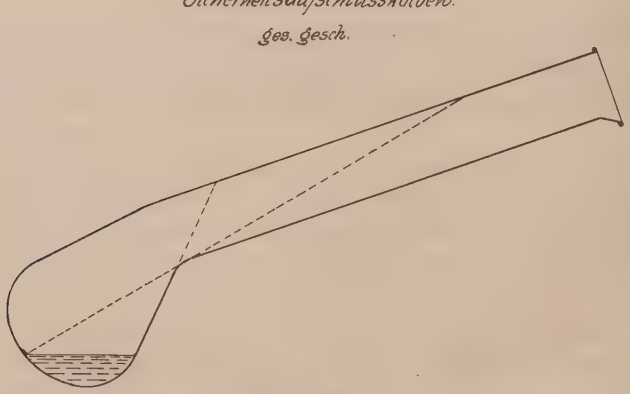
Von

Arnulf Soltys.

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz, Vorstand Professor Dr. Hans Lieb.

Eingelangt am 1. Februar 1936.

Während der Veraschung der organischen Substanz nach Kjeldahl tritt gelegentlich ein mehr oder minder heftiges Stoßen der



Schwefelsäure ein. Besonders dann, wenn Aufschlußmethoden angewendet werden, bei denen die Schwefelsäure zu Beginn der Ver-

[1] I—VII vgl. Mikrochemie, **18**, 92 (1935); VIII—XIV vgl. **18**, 289 (1935); XV—XVI vgl. **19**, 162 (1936).

aschung nicht konzentriert ist, können durch dieses oft sehr lästige Stoßen Substanzverluste durch Herausspritzen eintreten. Zwei Glaskugeln in dem Kölbchen können diesen Übelstand mindern, nicht aber ganz beseitigen. Aus diesem Grunde verwenden wir zum Aufschluß nach KJELDAHL eine besondere Form der Kölbchen, die sich sehr gut bewährt hat und deshalb hier mitgeteilt werden soll [1].

Wie aus der Abbildung ersichtlich, ist der aufgeblasene Teil des Kölbchens unter einem Winkel an den Hals angesetzt, so daß Spritzer nicht durch den Hals nach außen, sondern auf den oberen Teil der Kugel geschleudert werden. Überraschenderweise zeigen die Kölbchen durchaus nicht die Tendenz, auf dem Zersetzungsgestell umzukippen, sondern sind von eben derselben Standfestigkeit wie die bisher übliche Form.

[1] Dieser Kolben ist Sicherheitsaufschlußkolben benannt, zum Musterschutz angemeldet und bei der Firma Paul Haack, Wien, IX., zu beziehen.

AUSBILDUNG FÜR MIKROCHEMISCHE ARBEITEN

An nachstehenden Hochschulen besteht unter der Leitung von Professoren, Dozenten und Assistenten die Möglichkeit eines Unterrichtes, bezw. einer Information für mikrochemische Spezialgebiete.

ÖSTERREICH:

GRAZ:

Institut für anorganische und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule (ehemals Institut Hofrat Prof. Dr. F. EMICH).
Prof. Dr. A. DADIEU *(wird später ankündigen)*.

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.
Prof. Dr. H. LIEB im Vereine mit den Assistenten Dr. A. SOLTYS, Dr. A. VERDINO und Dr. E. SCHADENDORFF: *Mikrochemisches Praktikum unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen organischen Mikroanalyse nach P r e g l, Tag und Stunde nach Vereinbarung.* Inskription nur mit schriftlicher Zustimmung des Institutsvorstandes.) Lab.-Taxe 40 Schilling. 2—3mal jährlich.

Institut für pharmazeutische Chemie der Universität.
Prof. Dr. A. ZINKE: *Mikrochemische Kurse* (in den Osterferien und im Monat September auch *Ferialkurse*).

Institut für Biochemie und Mikrobiologie.
Prof. Dr. F. FUHRMANN *(wird später ankündigen)*.
Privatdozent Dr. J. DONAU *(wird später ankündigen)*.

INNSBRUCK:

Pharmakognostisches Institut der Universität.
Prof. Dr. L. KOFLER, Privatdozent Dr. R. FISCHER, Dr. A. KOFLER: *Mikroskopisch-mikrochemische Methoden.*

WIEN:

Institut für medizinische Chemie der Universität.
Privatdozent Dr. A. FRIEDRICH: *Sämtliche Methoden der quantitativen organischen Mikroanalyse.*

Pharmakognostisches Institut der Universität.
Prof. Dr. A. MAYRHOFER: *Mikrochemie der Gifte.*
Dr. L. FUCHS und Dr. O. DAFERT: *Arzneimitteluntersuchung.*

II. Chemisches Universitätsinstitut.
Privatdozent Dr. F. FEIGL: *Anorg. und organische Tüpfelanalyse.*

Analytisches Universitätslaboratorium (Prof. A. Franke). Dr. FRIEDRICH HECHT: *Kurse über anorganische quantitative Mikroanalyse (vorwiegend Gewichtsanalyse, auch von Legierungen und Mineralien):*

a) für Studierende als einmal wöchentlich ganztägiges Praktikum (nur gegen Nachweis der entsprechenden Vorbildung und vorhergehende Anmeldung beim Institutsvorstand);
b) Einführungs- und Fortbildungskurse; Umfang und Bedingungen nach persönlicher Übereinkunft. Anmeldungen wie oben.

Institut für anorganische und chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Privatdozent Dr. techn. Ing. M. NIESSNER: *Mikrochemische Metalluntersuchungen.*

Hochschule für Welthandel.

Privatdozent Dr. E. GRÜNSTEIDL: *Mikromethodik der Warenprüfung einschließlich der Fluoreszenzanalyse und Fluoreszenzmikroskopie.* Wien. XIX., Greinergasse 41, II/9.

DEUTSCHES REICH:

LEIPZIG:

Chemisches Laboratorium der Universität.

Prof. Dr. C. WEYGAND und Dr. HENNIG: *Organisch-mikrochemisches Praktikum.* Wöchentlich 4 Stunden. Nichtstudenten können gleichfalls solche Kurse mitnehmen, nach Anmeldung eventuell in einem mehrwöchigen ganztägigen Ferienpraktikum.

SCHWEIZ:

BERN:

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. L. ROSENTHALER: *Mikrochemische Übungen zur pharmazeutischen und gerichtlichen Analyse.* Wöchentlich 2 Stunden.

TSCHECHOSLOWAKEI:

BRNO (BRÜNN):

Analytisches Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität.

Prof. Dr. J. V. DUBSKY und Privatdozent Dr. A. OKÁČ: *Vorlesungen über die Anwendung organischer Reagenzien in der Makro- und Mikro-Analyse; Tüpfelanalyse; Mikroelektro- und Mikrogas-Analyse. Einzelne Methoden der qualitativen und quantitativen anorganischen und organischen Mikroanalyse.*

PRAG:

Chemisches Laboratorium der Universität.

Privatdozent Dr. K. HELLER: *Anorganisches mikrochemisches Praktikum.*
Privatdozent Dr. H. RAUDNITZ: *Organische Mikroanalyse.*

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. Z. STARY: *Biologische und medizinisch-chemische Mikromethoden.*

NEW YORK:

Universität New York. Washington Square College und Graduate School.

Unterricht in der organischen Mikroanalyse:

Einführung der organischen Mikroanalyse an der Universität New York. Washington Square College. New York City: September 1925.

Offizieller Pflichtgegenstand (Graduate Kurs No. 202) für Vorgeschrittene am Washington Square College und Graduate School der Universität New York, New York City: Seit September 1928.

Anzahl der Studenten: etwa 20 jedes Jahr.

Leiter des organisch-mikrochemischen Unterrichtes: Prof. Dr. J. B. NIEDERL, Dr. H. K. ALBER und Assistenten.

Anorganische Mikroanalyse (Undergraduate): Offizieller Kurs Nr. 44 am Washington Square College der New York University. Eine Vorlesungsstunde und 5 Stunden Laboratoriumsübungen pro Woche durch ein Semester. Teilnehmerzahl durchschnittlich 30 Studenten. Unter der Leitung von Assistant Prof. Dr. A. A. BENEDETTI-PICHLER und Assistenten.

Sommerkurs für organische und anorganische Mikroanalyse. Die Kurse finden unter der Leitung von Dr. H. K. ALBER statt.

Fordham-Universität, New York.

Chemisches Institut: Vorstand: Rev. JOSEPH B. MUENZEN, S. J.

Einführung des Unterrichtes in der quantitativen organischen Mikroanalyse (PREGL's Methoden) an der Universität: September 1931.

Der Kurs steht unter der Leitung von Prof. Rev. FRANCIS W. POWER, S. J., umfaßt zwei Nachmittage pro Woche durch das gesamte Studienjahr und wird als Pflichtgegenstand zur Erreichung des „Master's Degree" in organischer und physiologischer Chemie gefordert.

Polytechnic Institute von Brooklyn (N. Y.).

Chemische Mikroskopie. Eine Vorlesungsstunde und 2 Stunden Laboratoriumsübungen pro Woche durch 2 Semester hindurch. Unter der Leitung von Prof. Dr. W. F. WHITMORE und Assistenten.

Sofern analoge Unterrichtsmöglichkeit an anderen Orten besteht, ist die Schriftleitung nach diesbezüglicher Verständigung gern bereit, Ankündigungen an gleicher Stelle bekanntzugeben.

BÜCHERSCHAU.

Kurzgefaßtes Lehrbuch der physiologischen Chemie. Von S. EDLBACHER, o. Prof. an der Universität Basel. 3. umgearbeitete Aufl. Großoktav. VII, 286 Seiten, 1936. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig. Preis RM 8,50, geb. 10,—.

Wenn das vorliegende Lehrbuch, das dem angehenden Mediziner zeigen soll, wie die Begriffe der Chemie auf biologische Probleme anzuwenden sind, nunmehr bereits in 3. Auflage erscheinen konnte, obgleich die erste Auflage erst 1929 erschienen war, so braucht es wohl keiner besonderen Empfehlung mehr. Nicht nur dem Studierenden der Medizin, sondern auch dem fertigen Arzt, ebenso wie dem jungen Chemiker wird es ein wertvolles Hilfsmittel sein, da die wichtigsten einschlägigen Probleme auf den neuesten Stand unseres Wissens gebracht sind. Der Stoff ist in drei Teile gegliedert: deskriptive Chemie, allgemeine Zustände und Vorgänge, Stoffwechsel. Damit ist trotz der an manchen Stellen sehr knappen Fassung eine klare, durch zahlreiche schöne Formelbilder leicht verständlich gemachte Übersicht über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse vom chemischen Aufbau der wichtigsten Substanzen der lebenden Materie, wie auch der chemischen Vorgänge im tierischen Organismus gegeben. Im zweiten Teil sind auch die für das Verständnis biochemischer Vorgänge unentbehrlichen Grundzüge der physikalischen Chemie in leicht faßlicher Form dargestellt. Eine Neubearbeitung, bzw. Ergänzung gegenüber den früheren Auflagen erfuhren, entsprechend den raschen Fortschritten der Forschung, insbesondere die Abschnitte über die Chemie und Biochemie der Lipoidstoffe, der Hormone, vor allem der Sexualhormone, sowie der Vitamine; ferner die Kapitel über Gärung und Glykolyse über die biologischen Oxydationsvorgänge. Wenn auch da und dort Wünsche über größere Ausführlichkeit und Ergänzungen erhoben werden könnten (z. B. über Exkrete), was allerdings mit einer unvermeidlichen Vermehrung des Umfanges und damit des Preises verknüpft wäre, so muß das Buch unter den vielen „kurz gefaßten" Lehrbüchern doch zu den empfehlenswertesten gezählt werden. H. LIEB.

Farbmessungen. Theoretische Grundlagen und Anwendungen. Von Prof. Dr. EDUARD HASCHEK und MAX HAITINGER, Oberst i. R. VI, 89 Seiten gr.-8°, 6 Abb. und 14 Tabellen. Preis broschiert RM 5,—.

Dieses Buch gibt die theoretischen Grundlagen und eine große Reihe von Anwendungen der genauen Ermittlung der Bestimmungsstücke jeder Farbe: Farbton, Sättigung und Helligkeit. Die Apparate, die zu diesen Bestimmungen zweckmäßig angewandt werden und deren Handhabung in praktischen Fällen werden hinreichend eingehend beschrieben. Die Verfasser geben aus ihrer reichen Erfahrung einige wertvolle Hinweise und praktische Winke. Der vielleicht subjektiven Ansicht des Referenten nach wäre es allerdings wünschenswert, daß das ganze Buch straffer gegliedert würde, daß im allgemeinen Teil die grundlegenden Definitionen schärfer gefaßt und besser hervorgehoben wür-

den, daß Wichtiges von weniger Wichtigem, wie z. B. allgemein Gültiges von den speziellen Beispielen schärfer geschieden würde, und daß die Prinzipien der praktischen Ausführungen gegenüber den mehr technischen Anweisungen stärker hervorgehoben und enger an die theoretischen Ausführungen angeschlossen würde. Wenn das Buch auch kurz ist, so wäre ein alphabetisches Sachverzeichnis doch von Nutzen. Wie gezeigt wird, erscheint es durch genaue Bestimmung der Farbe — wie auch besonders der Fluoreszenzfarbe — möglich, eine ganze Reihe von Angaben, die im allgemeinen nur sehr subjektiv und ungefähr gemacht werden, verhältnismäßig scharf zu definieren, wobei minimale Substanzmengen hinreichen. Als Beispiele werden die Analyse von Gold- und anderen Legierungen, die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration, der Konzentration und Veränderung physiologischer Flüssigkeiten, sowie viele noch ausstehende Anwendungsmöglichkeiten in der Textil-, Papier-, Lack- und Farbenindustrie sowie bei der Materialprüfung angeführt. Wertvolle Tabellen und Figuren, die bei einer Neuauflage, die wir dem Werkchen bald wünschen, leicht ausführlicher erläutert werden könnten, schließen das Heft, das den Mikrochemikern die Anwendung eines wertvollen Hilfsmittels nahegelegt und viele weitere Untersuchungen anregt.

Ph. Gross.

Das optische Verhalten gelöster Elektrolyte. Von G. Kortüm. 106 Seiten 4°, 113 Abb. Ferd. Enke, Stuttgart 1936 (= Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. N. F. H. 26). Preis RM 8,20, für Abonnenten der Sammlung RM 7,20.

Nachdem die Bedeutung der optischen Untersuchungen für die Entwicklung der Elektrolyttheorie dargelegt ist, gibt der Verfasser einen kurzen kritischen Überblick über deren jetzigen Stand, wobei ihm die modernen Debye-Hueckelsche Theorie als Leitfaden dient. Im darauffolgenden eigentlichen Hauptteil des Buches werden zunächst die allgemeinen Zusammenhänge und dann auch die refraktometrischen Untersuchungen, die hauptsächlich von Fajans und seinen Schülern ausgeführt wurden, sowie die sich aus diesen Versuchen ergebenden Folgerungen ausführlich besprochen. Darauffolgend wird die Lichtabsorption der Elekrolyte eingehend behandelt, — ein Gebiet, zu dem der Verfasser selbst wertvolle Beiträge geliefert hat. Ein kurzes Kapitel über die Fluoreszenzauslöschung durch Elektrolyte, über die optische Drehung, den Ramaeffekt in Elektrolytlösungen und über die Bedeutung der Assoziation des Wassers für die Struktur von wässrigen Elektrolytlösungen schließt das Buch. Die Darstellung ist überall klar und nimmt an allen Stellen zu den auftretenden Fragen kritisch Stellung. Besonders jene Schwierigkeiten, die sich der Deutung der Erscheinungen in dem Konzentrationsgebiet, das sich dem Grenzgebiet anschließt, entgegenstellen, werden überall aufgezeigt. Auf die in manchen Fällen komplizierte mathematische Beweisführung verzichtet der Verfasser. Er diskutiert die physikalischen Grundlagen hinreichend ausführlich und gibt die Schlußresultate an, wodurch die Verständlichkeit für Chemiker sicher sehr gewinnt. Das Buch ist nicht nur eine wohlgelungene Darstellung des optischen Verhaltens gelöster Elektrolyte, sondern darüber hinausgehend ein wertvoller Beitrag zu der Literatur der Elektrolytlösungen selbst. Ph. Gross.

VARIA.

Prof. Dr. Friedrich Schulz, Leiter der Chemischen Abteilung der Physiologischen Anstalt in Jena, ist wegen Erreichung der Altersgrenze von seinen amtlichen Verpflichtungen entbunden worden.

Prof. Dr. R. Wasicky wurde von der Pariser pharmazeutischen Gesellschaft zum korrespondierenden Mitglied gewählt.

Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. Alfred Stock, Direktor des Chemischen Instituts der Technischen Hochschule Karlsruhe, wurde zum Präsidenten der Deutschen Chemischen Gesellschaft ernannt.

Die diesjährige Hauptversammlung des Vereines Deutscher Chemiker wird als „Reichstreffen der deutschen Chemiker" vom 7. bis 11. Juli in München stattfinden. Hiebei werden alle im „Bund deutscher Chemiker" vereinigten Organisationen sowie eine Reihe neuerdings dem V. d. Ch. angegliederter Fachverbände gemeinsam tagen und mit Vorträgen vertreten sein.

Die **American Chemical Society** hält ihre Frühjahrsversammlung in Kansas City, Missouri, vom 13. bis 17. April ab. Zu ihrem Präsidenten wurde für 1936 E. R. Weidlein, Direktor des Mellon Institute of Industrial Research (Pittsburg) gewählt.

Gelegentlich der Winterversammlung des Niederländischen Chemischen Vereines in Amsterdam (28. XII. 1935) hat über Antrag des Herrn Prof. Dr. C. J. VAN NIEUWENBURG die analytische Sektion beschlossen, sich in Zukunft in ausgedehnterem Maße der Pflege und Förderung der Mikrochemie anzunehmen und ihren Namen in *„Sectie voor analytische Chemie en Microchemie van de Nederlandsche Chemische Vereeniging"* zu erweitern. Vorsitzender: Prof. Dr. A. H. W. ATEN (Amsterdam). Sekretär: Ir. R. N. M. A. MALOTAUX (Okeghemstraat 19, Amsterdam).

Am 25. Dezember 1935 ist zu St. Kathrein an der Lamming (Obersteiermark) **Dr. Edgar Schally** plötzlich gestorben. Wir widmen dem hoffnungsvollen, strebsamen und arbeitsfrohen Mikrochemiker, der sich namentlich auf dem Gebiete der Schlierenanalyse betätigte, diese Zeilen des Gedenkens und verzeichnen statt weiteren Hervorhebungen die Tatsache, daß die Arbeiten SCHALLYS von seiten der Wiener Akademie der Wissenschaften 1935 durch die Verleihung des Preglpreises ausgezeichnet worden sind.

Diesem Heft liegt ein Prospekt vom Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin, über das Werk: J. LINDNER, **Mikro-maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes** bei.

Die Jahrgänge I—VI (1923—1928) der Zeitschrift „Mikrochemie" liegen vollständig vor (teilweise im Neudruck) und können zum Preise von je Rm. 21.— bezogen werden. Ausnahmsweise werden auch Einzelhefte abgegeben. Preise auf Anfrage.

TÜPFELREAKTIONEN

Sammelreferat

von F. FEIGL (Wien)

Mit einer farbigen Tafel

(Separatabdruck aus Mikrochemie VIII [1930], 356—374)

Preis: RM 1.80

SACHREGISTER:

über

MIKROCHEMIE I-VIII (1923-1930)
PREGL-FESTSCHRIFT (1929)
EMICH-FESTSCHRIFT (1930)
Beiheft: **RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN (1930)**

Preis: RM 4.—